

Chemisch deponierte Schichtsysteme zur Realisierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleitern

Der Fakultät Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegte Dissertation

Dipl.-Ing. Sebastian Engel
geboren am 07.04.1978 in Berlin

angefertigt im Institut für Metallische Werkstoffe des Leibniz-Instituts für
Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

Tag der Einreichung: 18.09.2008

Tag der Verteidigung: 30.04.2009

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Schultz (TU-Dresden, IFW-Dresden)
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Eychmüller (TU-Dresden)
3. Gutachter: Prof. Dr. B. Heine (Fh-Aalen)

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. R. Lange (TU-Dresden)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Bandleiter auf Hochtemperatur-Supraleiter-Basis	5
2.1.1	Kristallographische und elektrische Eigenschaften	7
2.1.2	Supraleitende Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleitern . . .	11
2.1.3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiterarchitektur	14
2.1.4	Chemisch deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter	16
2.2	Prozesse zur Erzeugung oxidischer Schichtsysteme aus der Lösung . . .	17
2.2.1	Verfahren der Präkursorherstellung	18
2.2.2	Wachstumsprozesse und epitaktische Schichtausbildung	23
2.3	Pufferschicht-Systeme auf Perowskit-Basis	27
3	Experimentelle Methoden	31
3.1	Charakterisierung der Präkursoren	31
3.2	Schichtherstellung	32
3.3	Dünnschichtcharakterisierung	34
3.3.1	Texturanalyse	34
3.3.2	Strukturanalyse	35
3.3.3	Tiefenprofilanalyse	36
3.3.4	Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften	37
4	Pufferschichten auf Basis von CaTiO_3 und SrTiO_3	39
4.1	Synthese und Eigenschaften chemischer Vorstufen	39
4.2	Ni5at%W-Substrate	45
4.3	Phasenbildung und Wachstumseigenschaften der chemisch deponierten Schichtsysteme	48
4.3.1	Grundcharakteristika des CaTiO_3 / Ni-Systems	48
4.3.2	Grundcharakteristika des SrTiO_3 / CaTiO_3 -Systems	55
4.4	Dickschichtsysteme	62
4.4.1	Das SrTiO_3 / CaTiO_3 / Ni5at%W-System	62
4.4.2	Das CaTiO_3 / Ni5at%W-System	75
5	Supraleitende Eigenschaften von (PLD)YBCO-Testschichten	81
5.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / SrTiO_3 / CaTiO_3 / Ni5at%W- Architektur	81
5.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / CaTiO_3 / Ni5at%W- Architektur	88

6	MOD-TFA-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten	93
6.1	Verwendete Präkursorlösung	93
6.2	Nanoskalige Fremdphasenausscheidungen im YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	94
6.3	Supraleitende Eigenschaften	100
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	111
A	Anhang	121
	Eigene wissenschaftliche Beiträge	123
	Danksagung	127

1 Einleitung

Die Entwicklung einer zweistufigen Heliumverflüssigungsmaschine durch Heike Kamerlingh Onnes 1908, bildet die Grundlage für die Entdeckung des temperaturabhängigen Verschwindens des Restwiderstands von Quecksilber bei einer Übergangstemperatur von 4,2 K. Diese Entdeckung aus dem Jahr 1911 wird als die Geburtsstunde der Supraleitung bezeichnet. Die Supraleitung wurde weltweit sowohl in theoretischer Hinsicht als auch im Hinblick auf die praktische Anwendung zu einem der interessantesten Forschungsschwerpunkte der Physik. Mit der Entdeckung der oxidischen Hochtemperatursupraleiter im Jahre 1986 durch Bednorz und Müller [Bed86] konnte erstmals bei Stickstofftemperaturen gearbeitet werden, was die Supraleitung und deren Anwendung aus Gründen der Wirtschaftlichkeit interessant werden ließ. Für eine energetische Anwendung sind insbesondere die Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi-2223) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) interessant. Eine Herausforderung besteht derzeit in der Entwicklung und Herstellung von Bandleitern auf YBCO-Basis, das im Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften dem Bi-2223 deutlich überlegen ist (siehe hierzu Kapitel 2.1.1).

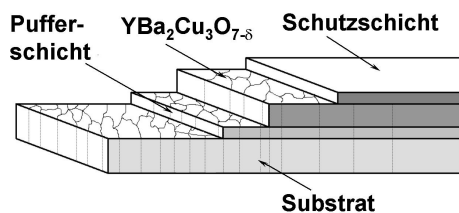


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines YBCO-Bandleiters nach dem RABiTS-Verfahren

YBCO-Bandleiter werden mit verschiedener Dünnschichttechnologie hergestellt, wobei grundsätzlich auf ein metallisches Substratband eine Pufferschicht oder eine Pufferschichtarchitektur und eine supraleitende Schicht deponiert werden (Abb: 1.1). Hierbei stehen aufgrund der anisotropen Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters (HTSL) hochgradig biaxial texturierte YBCO-Schichten im Vordergrund (siehe Kap. 2.1.1 und 2.1.2). Die Einstellung der Textur kann einerseits durch geeignete Prozesse, die ein biaxiales Wachstum auf untexturierten metallischen Substraten gewährleisten oder mit Hilfe des RABiTS-Prozesses („rolling assisted biaxially textured substrate“) erfolgen, wobei von einem biaxial tex-

turierten, metallischen Substrat ausgegangen wird und Schichtsysteme heteroepitaktisch aufgebracht werden. Die erste Methode unterteilt sich wiederum in zwei Routen, wobei einerseits über physikalische Depositionsmethoden im Vakuum mittels ionenstrahlunterstützter Abscheidung („*ion-beam-assisted-deposition*“ *IBAD*) [Iij92,Hüh01] und andererseits Deposition bei schräger Substratanordnung („*inclined substrate deposition*“ *ISD*) und sehr hohen Depositionsraten (typisch für beispielsweise $\text{MgO} > 50 \text{ Ås}^{-1}$) [Bau99, Met01] die biaxiale Textur durch Wachstumsauslese auf polykristallinen oder amorphen Substraten eingestellt wird. Als Beschichtungsmethoden stehen hierfür u. a. Sputtern, gepulste Laserdeposition (PLD), Elektronenstrahlverdampfen und reaktives thermisches Verdampfen zur Verfügung.

Die erste Vorstufenentwicklung für YBCO-Bandleiter wurde Anfang der 90-iger Jahre mittels ionenstrahlunterstützter Laserdeposition [Iij92] im Labormaßstab auf untexturierten Substraten durchgeführt. In den Folgejahren wurden diese zunächst physikalischen Depositionsmethoden für die Entwicklung langgestreckter Bandleiter weiterentwickelt. Das *ISTEC-SRL* Nagoya Coated Conductor Center nutzt hierfür den IBAD-Prozess, um Pufferschichten auf Basis von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zu deponieren und bringt die supraleitende YBCO-Schicht mittels PLD auf. Hierdurch gelang die Entwicklung eines 210 m langen Bandleiters, dessen kritischer Strom (pro Bandleiterbreite) bei der Einsatztemperatur von 77 K über die gesamte Länge zu ca. 250 A/cm bestimmt wurde [Sup06].

Grundsätzlich besteht in den physikalischen Depositionsmethoden eine adäquate Möglichkeit um hochtexturierte, defektarme Schichten reproduzierbar zu erzeugen. Sie sind jedoch im Hinblick auf die Beschichtung von kilometerlangen Längen mit einem sehr hohen Anlagenaufwand verbunden, da hier zumeist im Hochvakuum gearbeitet wird. Für die Herstellung von YBCO-Bandleitern bietet der RABiTS-Prozess deutliche Vorteile im Hinblick auf die Wahl der Depositionsmethoden. Anstatt der genannten physikalischen Beschichtungsverfahren wird hierbei der Einsatz von kostengünstigen, chemischen Beschichtungsverfahren ermöglicht. Die Gruppe der möglichen chemischen Verfahren bildet sich aus der Beschichtung aus der chemischen Dampfphase („*chemical vapour deposition*“ *CVD*), aus der metallorganischen chemischen Dampfphase („*metal organic chemical vapour deposition*“ *MOCVD*) und der Abscheidung aus chemischer Lösung („*chemical solution deposition*“ *CSD*).

In den chemischen Methoden zur Deposition von Puffer- und YBCO-Schicht wird seit der Entwicklung des Tri-Fluor-Azetat-Prozess (TFA-Prozess) für die Herstellung einkristalliner YBCO-Schichten von Gupta et al. [Gup88a, Gup88b] und mit

der Entwicklung des RABiTS-Prozess von Goyal et al. [Goy96b, Nor96] eine Möglichkeit gesehen die Produktionskosten von YBCO-Bandleitern zu senken und dadurch den Markteintritt von HTSL-Bandleitern zu ermöglichen. Derzeit bestehen weltweit Bestrebungen einzelne Schichtsysteme des Bandleiters, die über physikalische Beschichtungsprozesse deponiert werden, durch chemisch deponierte zu ersetzen, um als Ziel die gesamte Prozesskette auf die preisgünstige chemische Beschichtung umzustellen. Hierzu gelang es der *American Superconductor Corporation* einen 77 m langen Bandleiter herzustellen, bei dem die YBCO-Schicht mittels TFA-Prozess und die $\text{Y}_2\text{O}_3|\text{YSZ}|\text{CeO}_2$ -Pufferschichtarchitektur durch reaktives Sputtern deponiert wurde und der über die gesamte Länge einen kritischen Strom von 100 A/cm aufweist. Für sogenannte „*all-solution*-Bandleiter“, bei denen die gesamte Schichtarchitektur mittels CSD-Prozess deponiert wird, zählen das $\text{CeO}_2|\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7|\text{Ni}$ - und das $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3|\text{Ni}$ -Schichtsystem, als vielversprechendste Kandidaten. Anhand dieser Schichtarchitekturen konnten im Labormaßstab *all-solution*-Bandleiter mit kritischen Stromdichten $> 1 \text{ MA/cm}^2$ (bei 77 K) hergestellt werden.

Die Zielstellung dieser Arbeit war, neue Pufferschichtsysteme für biaxial texturierte Ni5at%W-Substrate mittels chemischer Prozesse herzustellen. Als vielversprechende Materialien für die Pufferschichten wurden CaTiO_3 und SrTiO_3 gewählt. Die Herstellung der einzelnen Schichten erfolgte aus der metallorganischen Vorstufe mittels Tauchbeschichtung und nachfolgender Wärmebehandlung. Während der Arbeit waren zunächst die einzelnen Präkursorlösungen zu entwickeln, wobei das Augenmerk auf mindergiftigen und langzeitstabilen Vorstufen lag. Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit bildet das Verstehen der Gefüge- und Texturentwicklung während der Wärmebehandlung von Präkursorschichten auf biaxial texturierten metallischen Substraten. Darauf aufbauend wird das Wachstum dicker Pufferschichtsysteme untersucht und anhand von YBCO-Schichten, die mittels gepulstem Laser deponiert wurden, die Funktionsfähigkeit der synthetisierten Pufferschichten nachgewiesen. Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit bildet der Einfluss von nanoskaligen Ausscheidungen im YBCO auf dessen supraleitende Eigenschaften. Die YBCO-Deposition erfolgte über eine Variation des TFA-Prozesses, als Substrat wurden (001)-orientierte SrTiO_3 -Einkristalle eingesetzt.

2 Grundlagen

2.1 Bandleiter auf Hochtemperatur-Supraleiter-Basis

Die ersten supraleitenden Kabel auf Basis von NbTi ($T_C = 10,3$ K) und Nb₃Sn ($T_C = 18$ K) Filamentleitern wurden bereits vor ca. 30 Jahren entwickelt. Die Materialklasse der intermetallischen A-15-Legierungen, wie beispielsweise Nb₃Sn, Nb₃Ge und V₃Si wie auch die NbTi-Legierungen, fordern sehr geringe Einsatztemperaturen, da ihre Sprungtemperaturen in der Regel unterhalb von 20 K liegen. Mit Einsatztemperaturen < 5 K, die mit Hilfe von kostenintensiven Kryostaten bzw. flüssigem Helium erreicht werden, finden diese Filamentleiter als Spulenmaterial oder in Beschleunigern Anwendung. Die Herstellungsmethode der tieftemperatursupraleitenden Filamentleiter konnte erfolgreich auf die Hochtemperatursupraleiter der ersten Generation (1-G HTS) wie Bi2212 und Bi2223 übertragen werden [Hei89, Fis98]. Dabei wird mittels Pulver-im-Rohr-Technologie („*oxide powder in tube*“ OPIT) ein Vorstufenpulver in Silberrohre gefüllt und diese zu dünnen Röhrchen gezogen, gebündelt, ummantelt und wiederum gezogen. Danach werden die im Bündel gekapselten Filamente in mehreren Schritten gewalzt und getempert, wobei sich eine *c*-Achsen-Textur und die supraleitende Struktur ausbilden. Bi-basierende Bandleiter werden heute in kilometerlangen Längen hergestellt und finden in Form von Demonstrator-Kabeln, wie beispielsweise in Kopenhagen und Detroit oder als Demonstrator-Motoren (Siemens 400 kW HTS-Motor mit Rotor aus 1G-HTS-Wicklung) Anwendung. Der Nachteil von Bi-Bandleitern ist einerseits in den vergleichsweise hohen Materialkosten (da Silber als Hüllenmaterial verwendet werden muss) und andererseits in den geringen Irreversibilitätsfeldern H_{irr} bei Stickstofftemperatur (siehe Abb. 2.1) zu sehen. Hierbei weist der Bi-2223 Bandleiter eine extrem hohe Reduktion der kritischen Stromdichte (J_c) in magnetischen Feldern (größer 0.2 T) bei 77 K auf. Dieses Verhalten kann mit der starken Anisotropie, die zur Aufspaltung der Flussschläuche in sogenannte Punktvortices (*pancake vortices*) und somit zu einem sehr niedrigen Irreversibilitätsfeld führt,

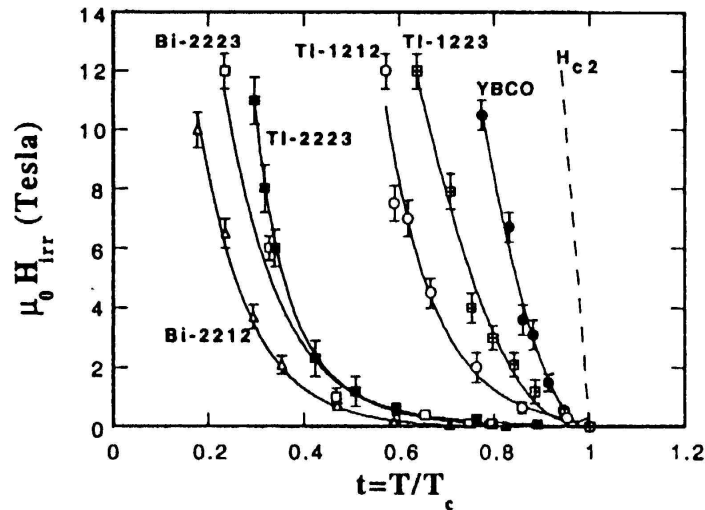


Abbildung 2.1: Normierte Temperaturabhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes mehrerer Hochtemperatur-Supraleiter [Wal96]

erklärt werden.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte, wie eine hohe Stromtragfähigkeit, einfache Skalierbarkeit und geringe Produktions-, wie auch Herstellungskosten, ließen in den vergangenen Jahren international viele Wissenschaftler und Unternehmen an der Entwicklung von HTSL-Bandleitern arbeiten. Während historisch bedingt zunächst die Bi-Bandleiterentwicklung vorangetrieben wurde, war es mit der Entdeckung und ersten Umsetzung von YBCO-Bandleitern sehr schnell klar, welches Potenzial hier ausgeschöpft werden kann. Obwohl die vergleichsweise einfache Produktionsmethode der Bi-Leiter bei den YBCO-Bandleitern, aufgrund fehlender Van-der-Waals gebundener Ebenen (bei Bi-Leitern die BiO-Ebenen), nicht verwendet werden kann, überzeugen sowohl die supraleitenden Eigenschaften (sehr hohe H_{irr} ermöglichen hier große kritische Ströme) als auch die deutlich verminderten Produktionskosten. Die notwendige Verwendung von Silber bzw. Silberlegierungen als Hüllmaterial bei Bi-2223 Leitern lässt nach allgemeiner Einschätzung die Preise für Silber-Bandleiter nicht auf $< 50 \text{ €} / \text{kAm}$ fallen (aktueller Preis ca. $150 - 200 \text{ €} / \text{kAm}$). Für einen breiten Einsatz von HTS-Bandleitern werden nach allgemeiner Einschätzung Kosten von nicht mehr als $20 \text{ €} / \text{kAm}$ gefordert, was über die chemische Deposition von YBCO-Bandleitern realisiert werden kann.

2.1.1 Kristallographische und elektrische Eigenschaften

Hochtemperatursupraleiter lassen sich in der Regel mit der Perowskit-Struktur beschreiben. Der Hauptvertreter der Perowskite, CaTiO_3 , wurde 1839 von Gustav Rose im Ural-Gebirge entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski benannt. Die Perowskite haben eine ABO_3 -Struktur mit einer kubischen oder pseudokubischen Kristallstruktur, d.h. in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und elektrischem Feld sind tetragonale bzw. orthorhombische Verzerrungen möglich. Im Fall des YBCO bilden drei übereinander angeordnete Perowskitbausteine BaCuO_{3-x} , YCuO_{3-x} und BaCuO_{3-x} die supraleitende Einheitszelle mit den Gitterparametern $a \approx b \approx 3,827 \text{ \AA}$ und $c \approx 11,682 \text{ \AA}$. Hierbei bilden die etwa gleich großen A^{2+} - und O^{2-} -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter, wobei sich das kleinere B^{4+} -Ion, umgeben von den Sauerstoffatomen, auf den Oktaederplätzen befindet. Da im Vergleich zu den Perowskiten nicht alle Sauerstoffplätze besetzt sind, bilden sich zwischen den Barium- und Yttriumatomen, die für die HTSL-Verbindungen typischen CuO_2 -Ebenen und zwischen den Bariumatomen benachbarter Einheitszellen entlang der b -Achse CuO -Ketten aus. Ähnliche perowskitische Mehrschichter, bei denen die

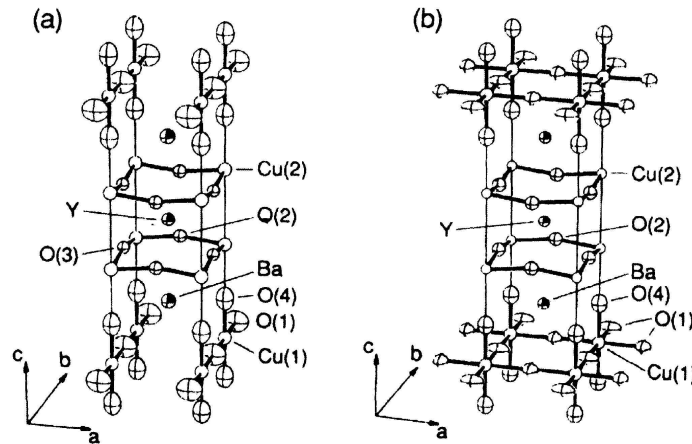


Abbildung 2.2: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Schematische Darstellung der antiferromagnetischen, tetragonalen (a) und der supraleitenden, orthorhombischen Einheitszelle (b) [Jor87]

CuO_2 -Schichten normal zur c -Achsen liegen, treten bei anderen HTSL-Kupraten wie beispielsweise $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oder $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ auf.

YBCO existiert abhängig vom Sauerstoffgehalt der Elementarzellen sowohl in der tetragonalen als auch in der orthorhombischen Phase, wobei hiervon nur die orthorhombische supraleitend ist. Ist δ aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ kleiner als 1, ordnet sich der Sauerstoff

in den BaO-Ebenen in b -Richtung zu CuO-Ketten an, sodass a durch diese Fehlstellen etwas komprimiert und hierdurch $a < b$ wird. Bei $\delta \approx 0,6$ liegt der Übergang von tetragonalen, antiferromagnetischer Phase zur orthorhombischen vor, deren Sprungtemperatur stark von der Sauerstoffdotierung abhängt [Ros91]. Der Grad der Sauerstoffdotierung kann präparativ über eine geeignete Temperaturbehandlung in sauerstoffreicher Atmosphäre unterhalb von 700°C bis auf einen Wert von $\delta \approx 0,06$ variiert werden, bei dem das Maximum der Sprungtemperatur des YBCO von $T_C = 93\text{ K}$ erreicht wird.

Im Folgenden soll auf die supraleitenden Eigenschaften in einem externen Magnetfeld eingegangen werden. In der Ginzburg-Landau-Theorie wird die Klassifizierung der Supraleiter I. und II. Art über ihr Verhalten im Magnetfeld durchgeführt. Supraleiter

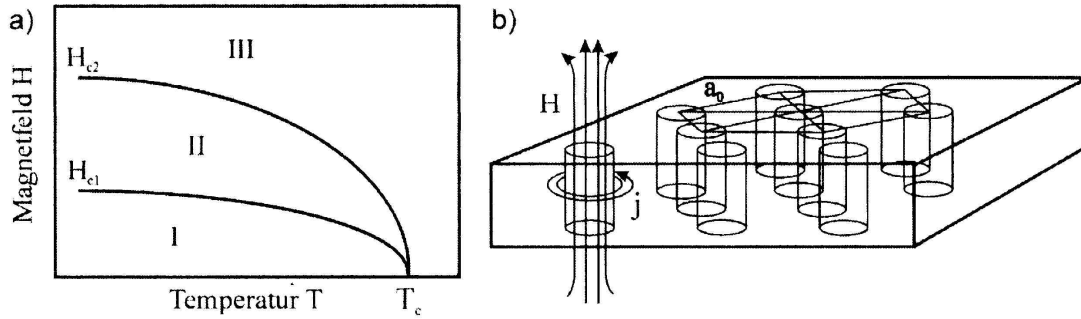


Abbildung 2.3: (a) Typisches $H(T)$ -Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters, mit I: Meissnerphase, II:Shubnikovphase, III: normalleitendem Bereich. (b) Schematische Darstellung der Shubnikovphase, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnetfeld in Form von Flusslinien eindringt, die von Abschirmströmen umgeben sind

I. Art drängen äußere Magnetfelder, die kleiner als das thermodynamische kritische Feld H_c sind, aus dem supraleitenden Volumen (Meissner -Ochsenfeld-Effekt). Dieses Verhalten kennzeichnet den Supraleiter I. Art als einen idealen Diamagneten. Der Supraleiter II. Art ist durch zwei Felder, dem unteren H_{c1} und dem oberen kritischen Feld H_{c2} , gekennzeichnet. Unterhalb des materialspezifischen kritischen Magnetfelds H_{c1} (Bereich I in Abbildung 2.3a), der Meissner-Phase, verhält sich der HTSL wie ein Typ I -Supraleiter. Hierfür lässt sich ein notwendiges äußeres Magnetfeld ($\mu_0 H_{c1}$ mit $\mu_0 = \text{magn. Feldkonstante}$) durch das Verhältnis aus Ginzburg-Landau-Parameter (κ), Flußquant (Φ_0) und Eindringtiefe (λ) wie folgt beschreiben:

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0 \ln \kappa}{4\pi \lambda^2} \quad (2.1)$$

Im Bereich II dringt das Feld in Form von Flussquanten ein und der Supraleiter befindet sich in einem Mischzustand (Shubnikov-Phase).

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.2)$$

Dringt das Feld vollständig in den Supraleiter ein, ist das obere kritische Feld H_{c2} erreicht und der Typ II Supraleiter geht, vergleichbar den Typ I Supraleitern bei Erreichen von H_c , in den normalleitenden Zustand über. Gleichung 2.2 zeigt, dass das obere kritische Feld für Hochtemperatursupraleiter sehr groß werden kann. Für YBCO beträgt es, wegen der geringen Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (ξ_{GL}) beispielsweise $H_{c2}^{IIc}(0K) \approx 120$ T [Nak98]. Das untere kritische Feld weist einen Wert von $H_{c1}^{IIc}(0K) \approx 50$ mT auf [Poo95].

Abbildung 2.3(b) zeigt die Shubnikov-Phase schematisch. In dieser Phase bilden die Flusslinien im perfekten Einkristall ein hexagonales Gitter mit dem Gitterparameter a_0 , der von $\mu_0 H$ in Form von

$$a_0 = 1,075 \sqrt{\frac{\Phi_0}{\mu_0 H}} \quad (2.3)$$

abhängt. Φ_0 repräsentiert das Flussquant, das von jeder einzelnen Flusslinie getragen wird und hat einen Betrag von $\Phi_0 = h/2e \approx 2 \times 10^{-15} Tm^2$. Abrikosov, nach dem das hexagonale Gitter benannt wurde zeigte, dass die supraleitende Mischphase aus der negativen Oberflächenenergie zwischen normalleitender und supraleitender Phase resultiert [Abr57]. Durch das Einbringen von Grenzflächen bzw. das Aufspalten in supraleitende und normalleitende Bereiche ergibt sich bei energetischer Betrachtungsweise eine Minimierung der freien Enthalpie, weswegen dieser Zustand oberhalb H_{c1} angestrebt wird.

Bei Anlegen eines elektrischen Stroms I an eine idealisierte, perfekt einkristalline YBCO-Probe, würden Flussschläuche aufgrund der Lorenzkraft durch den Supraleiter bewegt werden, was mit Energiedissipation im Supraleiter verbunden wäre. Aufgrund der geringen Kohärenzlängen der Cooperpaare, wirken in YBCO jedoch schon Punktdefekte (Sauerstoffleerstellen), Liniendefekte (Versetzungen) sowie nicht supraleitende Ausscheidungen in der Größenordnung von ξ und Kleinwinkelkorngrenzen, als effektive Pinningzentren für Flussliniensläuche und gewährleisten hierdurch eine sehr hohe Stromtragfähigkeit (mehrere $MAcm^{-2}$ bei 77 K).

Die Hochtemperatursupraleiter sind im allgemeinen stark anisotrope Supraleiter II.

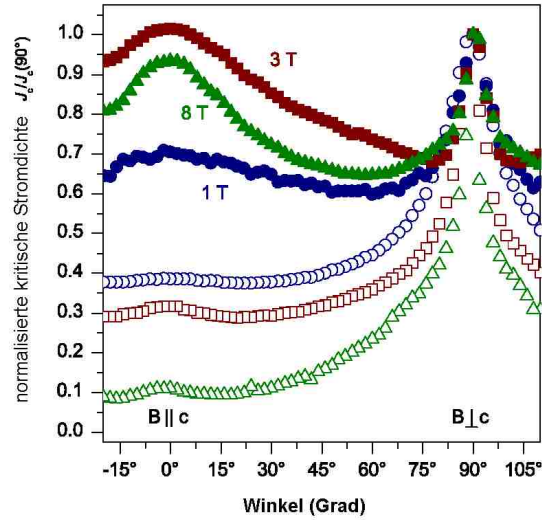


Abbildung 2.4: Anisotropie der magnetfeldabhängigen kritischen Stromdichte von YBCO (offene Symbole) und YBCO mit BaHfO₃ Ausscheidungen als effektive Pinningzentren (geschlossene Symbole), bei verschiedenen Magnetfeldern nach J. Hänisch *et al.* [Hän06]

Art, was sich bei YBCO dadurch äußert, dass die Stromtragfähigkeit parallel zu den CuO₂-Ebenen wesentlich höher als senkrecht dazu ist (vgl. hierzu Abb. 2.4).

Ursache hierfür ist die kristalline Struktur, die direkten Einfluss auf die Londonsche Eindringtiefe (λ), die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (ξ) und damit auch auf B_{c2} hat. Für YBCO konnten Kohärenzlängen von $\xi_c \approx 0,3$ nm in c -Richtung und $\xi_{ab} \approx 1,5$ nm in den ab -Ebenen, die mit den Gitterparametern vergleichbar sind, nachgewiesen werden. YBCO ist, wie viele andere Hochtemperatursupraleiter auch, ein Löcherleiter, d.h. die Cooperpaare werden durch Fehlelektronen im Valenzband in den CuO₂-Ebenen gebildet. Weiterhin ist die Cooperpaardichte bei YBCO im Wesentlichen auf die CuO₂-Ebenen beschränkt, wo das Verhältnis $\kappa = \lambda / \xi$ und damit der Ginzburg-Landau-Parameter mit $\kappa = 95$ [Poo95] viel größer als $1/\sqrt{2}$ ist. Die Ginzburg-Landau-Theorie führt verschiedene effektive Massen für verschiedene Raumrichtungen (m_c bzw. m_{ab}) ein, über deren Verhältnisbildung die Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften in einfacher Weise phänomenologisch beschrieben werden kann. Die Anisotropie wird über den Parameter γ beschrieben, wobei dieser über

$$\gamma = (m_c/m_{ab})^{\frac{1}{2}} = \lambda_c/\lambda_{ab} = \xi_{ab}/\xi_c = B_{c2}^{IIab}/B_{c2}^{IIc} \quad (2.4)$$

definiert ist und für HTSL einen Wert von $\gamma > 1$ annimmt. Während die Anisotropie in $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ oder $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ sehr hohe Werte für γ (> 90) aufweist, liegt sie in YBCO bei $\gamma \approx 5 - 8$. Hohe Werte für γ zeugen von einer sehr starken Anisotropie und können mit der Schichtcharakteristik und den Abständen der CuO_2 -Ebenen erklärt werden. Während der Abstand (d) der CuO_2 -Ebenen zweier übereinander angeordneten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Elementarzellen mit $d \approx 0,8$ nm einen mit $2\xi_c$ (bei 0 K) vergleichbaren Wert annimmt, ist dieser für andere HTS-Materialien deutlich größer. Als Resultat spricht man bei YBCO von einer starken Kopplung der CuO_2 -Ebenen, was es als 3-D-Supraleiter auszeichnet. In $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ sind die CuO_2 -Ebenen-Tripel untereinander schwach gekoppelt, weswegen die Flusslinien senkrecht der CuO_2 -Ebenen lokalisiert sind und einen deutlichen 2-D-Charakter (*pancake-vortices*) aufweisen. Während diese Flusslinien schwer in ihrer Bewegung zu behindern sind, kann dies bei 3-D-Supraleitern gezielt durch den Einbau nicht supraleitender Partikel [MD04, Cai05, Hän06] oder der Substitution von Y in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mittels anderer Seltenerden, wie Gd, Sm oder Eu, erfolgen [Cai04a, Cai04b, Cai04d, Cai04c, MD05]. In Abhängigkeit von der Verteilung und Ausdehnung induzierter Defekte wird die starke Anisotropie des magnetfeldabhängigen kritischen Stroms deutlich reduziert und in geringen Magnetfeldern ein quasi isotropes J_c -Verhalten erreicht (siehe Abb: 2.4). Diese Effekte sind besonders für die Anwendung als supraleitendes Spulenmaterial interessant und bilden unter anderem Gegenstand dieser Arbeit.

2.1.2 Supraleitende Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Bandleitern

Der Vergleich der supraleitenden Eigenschaften von schmelztexturierten Bulk- und einkristallinen YBCO-Proben mit dünnen Schichten liefert im allgemeinen für Dünnschichtsysteme bis zu zwei Größenordnungen höhere kritische Stromdichten. Während Gitterbaufehler und Korngrenzen den Strom in Bulkproben limitieren, fehlen im Einkristall wirksame Pinnigzentren. Auf Einkristallen deponierte HTSL-Dünnschichten haben stark pinnende Wachstumsdefekte, wie Schrauben- und Stufenversetzungen bzw. Kleinwinkelkorngrenzen. Bei der Betrachtung der kritischen Stromdichte von auf biaxial texturierten Substraten abgeschiedenen polykristallinen YBCO-Dünnschichten, wird diese entscheidend von der Koordination der Korngrenzen beeinflusst. Betrachtet man die Kohärenz der Korngrenzen, kann allgemeingültig von Kleinwinkelkorngrenzen mit starker Verbindung zum Nachbarkorn und Großwinkelkorngrenzen mit schwacher

Verbindung gesprochen werden. Kleinwinkelkorngrenzen sind aus Versetzungen aufgebaut, die die geringe Fehlorientierung benachbarter Körner ausgleichen. Für kleine Missorientierungswinkel (θ_{KG}) zwischen benachbarten Körnern treten im sonst kongruenten Gefüge Versetzungen mit uniformen Abständen d auf. Die Abstände der Versetzungskerne zueinander sind durch

$$d = |\vec{b}| / \sin \theta_{KG} \quad (2.5)$$

gegeben, wobei $|\vec{b}|$ der Betrag des Burgersvektors ist [Hir82]. Aus Gleichung 2.5 ist ersichtlich, dass mit steigendem Korngrenzenwinkel die Abstände zwischen den Versetzungen reduziert werden. Hieraus resultiert, dass bei $\theta_{KG} > 10^\circ$ die Versetzungskerne überlappen, was zu einer Reduzierung des supraleitenden Ordnungsparameters führt [Chi91, Chi89]. Solche Korngrenzen werden als Großwinkelkorngrenzen (GWKG) bezeichnet. Im HTSL wirken Großwinkelkorngrenzen wie dünne isolierende Schichten zwischen den supraleitenden Bereichen, die nur über Tunneln der Cooperpaare überwunden werden können (Wirkung als Josephson-Kontaktstelle) [Bro98]. In RABiTS-basierten Bandleitern wird der supraleitende Stromtransport in Summe aus den einzelnen stromlimitierenden Korngrenzen begrenzt. In Korngrenzennetzwerken ist j_c hier nach von der Größe und Lage sowie dem Missorientierungswinkel der einzelnen Korngrenzen abhängig. Man spricht hier von einem perkolativen Prozess, was beinhaltet, dass sich der supraleitende Strom zunächst auf defektfreien Strompfaden bewegt. Die durch Korngrenzen hervorgerufene Limitierung des supraleitenden Stroms wurde von vielen Gruppen untersucht [Dim88, Hil96, Hil99]. Auf der Grundlage von Messungen an Bikristallen konnten geeignete Modelle, wie das *Limiting-path*-Modell [Rhy89], zur Beschreibung des Stromtransports in realen Korngrenzennetzwerken entwickelt werden. Durch Vergleich von an Bikristallen gemessenen kritischen Strömen mit Kornorientierungskarten, die mittels EBSD (*electron-backscattering-diffraction*) aufgezeichnet werden können, wurde es möglich, das J_c des Bandleiters über die Texturgüte der Substrate vorherzusagen [Hol01]. Hierdurch konnte weiterhin eine Optimierung der metallischen, biaxial texturierten Substrate vorangetrieben und weitere den Stromtransport limitierende Einflüsse indirekt detektiert werden. Von vielen Autoren [Jag92, Hil96, Hol00] wurde ein exponentieller Abfall von j_c ab einem bestimmten und mit steigendem Missorientierungswinkel berichtet (siehe hierzu Abbildung 2.5). Nach Holzapfel *et al.* [Hol00] besteht für die kritische Stromdichte von YBCO-Schichten, die mittels gepulster Laserdeposition auf Bikristallen abgeschieden wurden,

folgender Zusammenhang.

$$j_c(\theta) = j_c(0) \exp\left(\frac{-(\theta - \theta_0)}{\theta_1}\right) \quad (2.6)$$

für $\theta > 4$ und $j_c(\theta) = j_c(0)$ für $\theta < 4$

Die phänomenologische Betrachtungsweise aus Gleichung 2.6 gilt für $T = 77$ K und $B = 0$ T mit den Grenzwinkeln $\theta_0 = 4^\circ$ und $\theta_1 = 2,4^\circ$ und bildet weiterhin die Grundlage für Simulationsprogramme zur Bestimmung von j_c in Korngrenzenetzwerken. Als Ursache für die starke Winkelabhängigkeit des kritischen Stroms werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die in der Gesamtheit Einfluss haben und sich je nach Material gegenseitig bedingen und beeinflussen. Mögliche Ursachen werden

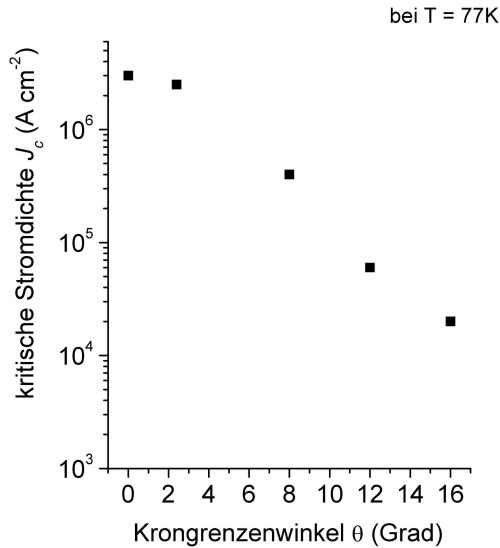


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des kritischen Stroms J_c vom Korngrenzenwinkel in YBCO Schichten nach Holzapfel *et al.* [Hol00]

Betrachtungsweise von Korngrenzenetzwerken in biaxial texturierten metallischen Substraten liefert weitere stromlimitierende Ursachen. Starke Fehlorientierungen zwischen den benachbarten Körnern und eine hieraus resultierende erhöhte Leerstellen- sowie Versetzungskonzentration verursachen eine verstärkte Diffusion in korngrenzennahen Gebieten. Dies hat zur Folge, dass Bereiche von GWKG tiefe und breite Korngrenzen-

in der Stöchiometrie im Versetzungskern als auch in Großwinkelkorngrenzen gesehen [Bro98], die hier lokal verändert ist. Dies führt zu einer erhöhten Sauerstoffleerstellenkonzentration und weiterhin zu einer Abnahme der Cu-Wertigkeit in den CuO_x -Ebenen. Hierdurch wird die Ladungsträgerdichte gegenüber dem Volumenwert abgesenkt, was lokal zu einer deutlichen Reduktion der Sprungtemperatur T_c führt [Moe93]. Weiterhin werden die Ausbildung von Raumladungszonen innerhalb der Korngrenze [Hil98, Man98, Ahn03] sowie die Symmetrie des Ordnungsparameters [Wol93, Hil96] und Spannungsfelder im Bereich um Korngrenzen [Jag92, Gur98] als mögliche Einflussfaktoren diskutiert. Eine makroskopische Be-

Gräben ausbilden, die sowohl in die Puffer- als auch supraleitende Schicht übertragen werden können. Hohe Rekristallisationstemperaturen rufen ähnliche Erscheinungsbilder hervor, wobei thermische Ätzprozesse für das sog. Korngrenzen-*Grooving* verantwortlich gemacht werden. Je nach Ausprägung stellen solche, in die supraleitende Schicht übertragene Gräben eine Störung des YBCO-Gitters dar und wirken hierdurch J_c -reduzierend.

Neben der Stromtragfähigkeit von YBCO-Bandleitern im Nullfeld, die maßgeblich über einen zukünftigen Einsatz als supraleitendes Kabel entscheidet, ist das Verhalten von J_c im Magnetfeld für die Anwendung der HTSL in Spulen wichtig. Hierzu

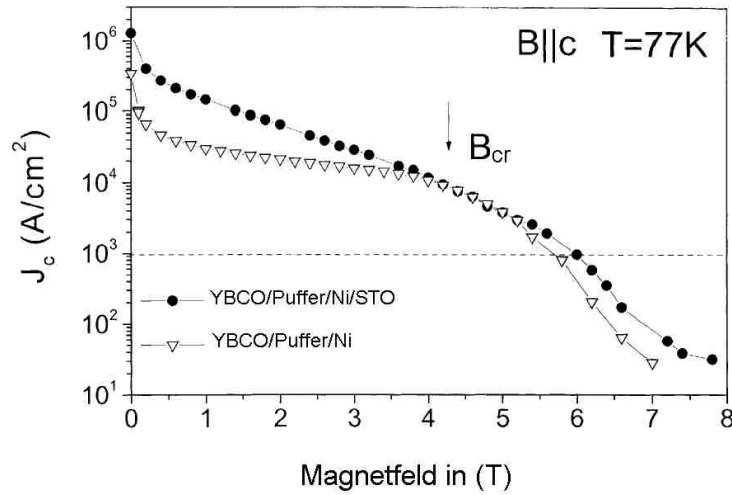


Abbildung 2.6: $J_c(B)$ -Verlauf für zwei unterschiedliche Substrate. Volle Symbole: einkristalline YBCO-Schicht, leere Symbole: YBCO mit ausgeprägtem Korngrenzennetzwerk (*Fernández Gómez Recuero et al. [Fer02]*)

konnte von Fernández Gómez Recuero *et al.* [Fer02, Fer03] eine Begrenzung der kritischen Stromdichte gefunden werden. Bei kleinen Magnetflussdichten, unterhalb einer kritischen Flussdichte (B_{cr}), zeigt der $J_c(B)$ -Verlauf einen potenzartigen und oberhalb einen exponentiellen Abfall (siehe hierzu Abb. 2.6). B_{cr} kennzeichnet das sogenannte *Crossover-field*, bei dem der Übergang von Korngrenzenlimitierung zur Pinninglimitierung der kritischen Stromdichte vorliegt.

2.1.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiterarchitektur

Das RABiTS-Verfahren, das Mitte der 90-iger Jahre im Oak Ridge National Laboratory entwickelt wurde, beruht auf der bekannten Eigenschaft flächenzentrierter Metalle, wie Cu, Ag und Ni, bei hohen Kaltverformungsraten (>95%) durch Walzen und

anschließender Rekristallisation die Würfelftextur- ($\{100\} \langle 001 \rangle$) einzustellen. Bedingt durch die Forderung nach der Beschichtbarkeit bzw. Oxidationsbeständigkeit des Substrats, werden im RABiTS-Verfahren vornehmlich Ni und Ni-Basislegierungen verwendet. Die Substrate sollten bei den Betriebstemperaturen des HTSL unmagnetisch (zur Minimierung der AC - Verluste) und mechanisch hart, aber flexibel sein. Reines Ni weist mit einer Zugfestigkeit von 60 MPa und einer Curietemperatur von $T_{curie} = 627$ K hinsichtlich einer Anwendung als Substratmaterial für HTSL-Bandleiter keine idealen Voraussetzungen auf. Mit Hilfe von Legierungsbestandteilen wie Cr und W, die zum einen die Zugfestigkeit durch Mischkristallhärtung steigern und zudem die Curietemperatur senken, kann den Forderungen nachgekommen werden. In dieser Arbeit wurde mit der Legierung Ni5at%W gearbeitet. Ni5at%W weist bei 77K eine Zugfestigkeit von 254 MPa auf, die Curietemperatur T_{curie} beträgt 334 K. Derzeitige Forschungsinhalte bestehen darin biaxial texturierte, unmagnetische Ni-Basislegierungen (mit Konzentration an Cr und W $> 9\text{at}\%$) zu entwickeln. Eine weitere Anforderung an die Ni-Substratbänder wird hinsichtlich der biaxialen Textur gestellt. Die Abweichung von der idealen kubischen Textur sollte weniger als 5-6 Grad betragen, um möglichst hohe Stromdichten (siehe hierzu Kapitel 2.1.1) in der supraleitenden Schicht erreichen zu können.

Die supraleitenden Eigenschaften von YBCO, wie die Sprungtemperatur und somit die kritische Stromdichte wird aufgrund einer Ni-Verunreinigung im ppm-Bereich drastisch gesenkt. Daher sind Pufferschichtsysteme zwischen der supraleitenden Schicht und dem Substrat erforderlich, die einerseits als Diffusionsbarriere und andererseits als Texturvermittler fungieren. Der Unterschied der Gitterabstände von YBCO und NiW-Legierungen beträgt ca. 7 %, was bei einer direkten Deposition von YBCO auf Nickel, eine erhöhte Defektkonzentration (Leerstellen bzw. Versetzungen, Zwillinge) im YBCO zu Folge hätte und hierdurch die supraleitenden Eigenschaften zusätzlich degradieren würden. Die Pufferschichtsysteme übernehmen nun weiterhin die Aufgabe, Fehlpassungen zwischen Substrat und dem Gitter des Supraleiters auszugleichen. Da die Eigenschaften der YBCO-Schichten durch korrosive Medien sowie durch die Einlagerung von Wasser in den Korngrenzen degradieren, ist weiterhin eine Schutzschicht vonnöten. Solche Schutzschichten bestehen, wegen der zusätzlichen Forderung nach guter elektrischer Kontaktierbarkeit und zum Schutz vor Kurzschlussströmen, zumeist aus Kupfer. Ein lokales Überschreiten des kritischen Stroms hat die Ausbildung von normalleitenden Bereichen zur Folge, die aufgrund des Ohm'schen Widerstands und der sich hieraus ergebender Wärmeentwicklung, die Zerstörung des

Leiters zur Folge hätten. Durch Parallelschalten der leitfähigen Schutzschicht und des metallischen Substrats werden lokal auftretende elektrische Spannungen abgegriffen und somit die Funktionsfähigkeit des Bandleiters aufrecht erhalten. Weiterhin besitzt Kupfer unter den Metallen die höchste thermische Leitfähigkeit und gewährleistet hierdurch ein effizientes Kühlen des oxidischen HTSL.

2.1.4 Chemisch deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter

Der RABiTS-Prozess lässt eine Vielzahl von Depositionsmethoden für Puffer und supraleitende Schicht zu. Die bekanntesten Methoden sind die Abscheidung einzelner Schichtsysteme mittels physikalischer Beschichtung aus der Gasphase (PVD-Prozesse), wie der gepulsten Laserdeposition (PLD), und die chemischen Prozesse wie die Beschichtung aus chemischer Dampfphase (CVD) und die Abscheidung aus metallorganischen Lösungen (CSD). Die erste Arbeit zur metallorganischen Deposition von Pufferschichten erschien bereits 1999 von Celik et al. [Cel99], die CeO_2 -Schichten direkt auf ein biaxial texturiertes Ni aufbrachten. In den Folgejahren konzentrierten sich die Arbeiten zunächst auf andere Seltenerdoxide wie GdO_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 [Cel02], Eu_2O_3 [Aki03b] und Y_2O_3 [Bhu05] und wurden von gezielten Versuchen, die Gitterparameter des YBCO und Substrats mittels Einzelpuffer -bestehend aus Seltenerdoxidmischungen- anzupassen, begleitet. Aus der hier deutlich werdenden Vielzahl der verschiedenen Pufferschichten und deren Kombination kristallisierte sich nach kurzer Zeit das $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ - und das $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ -Pufferschichtsystem [Aki03a] als meistversprechende Kandidaten zur Realisierung von auf chemischem Wege deponierten YBCO-Bandleiter heraus. Weiterhin wird unter den Pyrochloren, wie beispielsweise dem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (als Diffusionsbarriere), in Verbindung mit CeO_2 als Keimschicht für YBCO ein potentiell Pufferschichtsystem für YBCO-Bandleiter gesehen. Paranthaman *et al.* [Par05b] gelang es im Labormaßstab auf biaxial texturierten Ni-Substraten sowohl die Pufferschichtarchitektur -bestehend aus 120 nm $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und 60 nm CeO_2 - als auch die YBCO-Schicht mittels CSD-Prozess abzuscheiden. Die hier erreichten kritischen Stromdichten betragen $J_c = 1,9 \text{ MA cm}^{-2}$ bei einer YBCO-Schichtdicke von $0,8 \mu\text{m}$, der kritische Strom pro Bandbreite beträgt $I_c = 140 \text{ A cm}^{-1}$. Derzeit zeigen über physikalische Depositionsverfahren erzeugte Pufferschichten im Vergleich zu Pufferschichten, die über CSD prozessiert werden, höhere kritische Stromdichten. Dies liegt zumeist in der deutlich erhöhten Porosität und erhöhten Rauigkeit der chemisch deponierten Schichten begründet. Einige Autoren kombinieren deshalb eine erste auf chemischem Wege deponierte, mit einer weiteren

auf physikalischem Wege deponierten Pufferschicht, was zu einer erhöhten Stromtragfähigkeit der Bandleiter führt [Par01b, Par05b]. Die einzeln ablaufenden Prozesse, die während der Synthese der Präkursoren, der Pyrolyse der Schichten und der Wachstumsprozesse solcher Schichten ablaufen, sind im einzelnen noch nicht vollständig geklärt und bieten hierdurch Anlass zu Optimierungsarbeiten und weiterer Grundlagenforschung. Jüngste Arbeiten zeigen, dass dotierte Perowskite wie Nb-, La- oder Ba-dotiertes SrTiO_3 hervorragend für den Einsatz als Pufferschichten geeignet sind. Dawley *et al.* [Daw02] zeigten 500 nm dicke $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Pufferschichten, auf denen die Abscheidung von MOD-YBCO mit kritischen Stromdichten $> 1 \text{ MA cm}^{-2}$ bei 77K gelang. Nb erfüllt einerseits die Aufgabe, die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitsystem zu vermindern und bewirkt weiterhin die elektrische Leitfähigkeit in diesem System.

2.2 Prozesse zur Erzeugung oxidischer Schichtsysteme aus der Lösung

Die chemische Abscheidung aus der Lösung („*chemical solution deposition*“ CSD) lässt sich als Prozess definieren, bei dem auf ein Substrat eine metallorganische Vorstufenlösung deponiert wird, diese durch Trocknungsprozesse eine geschlossene Schicht ausbildet und in einem weiteren Schritt einer Temperaturbehandlung unterzogen wird, bei der sich die kristalline Struktur einstellt. Zur Deposition von Schichten aus der Lösung stehen die Rotationsbeschichtung („*spin coating*“), die Tauchbeschichtung („*dip coating*“), die Sprühbeschichtung („*spray coating*“) [Bri99] und verschiedenste Druckverfahren („*slot die coating*“ sowie „*ink-jet printing*“) zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Tauchbeschichtung gearbeitet. Hierbei kann die gewünschte Schichtdicke einerseits durch Mehrfachbeschichtung, über die Viskosität (η) der Präkursorlösung oder auch Ziehgeschwindigkeit (v) eingestellt werden. Eine Variation der Viskosität erfolgt im Allgemeinen über die Konzentration der Präkursorlösung oder durch die Zugabe von Additiven. Die Abhängigkeit der Schichtdicke (d) tauchbeschichteter Präkursorsschichten unter einbeziehen der Oberflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (γ_{lv}) und der Fallbeschleunigung (g) wird durch

$$d = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (2.7)$$

beschrieben. Aus Gleichung 2.7 ist ersichtlich, dass die Schichtdicke gleichermaßen proportional zur Ziehgeschwindigkeit und Viskosität ist. Um eine homogene Schicht mit möglichst hoher Schichtdicke zu deponieren ist es nötig, ein Optimum in η sowie v zu finden, da eine zu hoch gewählte Viskosität der Lösung bereits beim Trocknen der Schicht zur Rissbildung führen kann und eine zu hoch gewählte Ziehgeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit des Lösemittels, zu einem ungleichmäßigen Trocknungsverhalten führt.

Die Wärmebehandlung der Präkursor-schichten lässt sich in zwei Teilschritte gliedern:

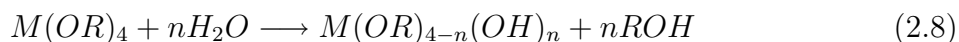
- Die Pyrolyse findet je nach verwendetem Stoffsystem bei moderaten Temperaturen (200-500°C) unter oxidierender oder reduzierender Atmosphäre statt und wird von Verdichtungsprozessen begleitet, wobei sich eine amorphe oder teilweise nanokristalline Schicht ausbildet.
- Die Kristallisation erfolgt bei weiteren Verdichtungsprozessen und höheren Temperaturen (500-1200°C).

2.2.1 Verfahren der Präkursorherstellung

Für die Synthese der metallorganischen Vorstufenlösung (Präkursorlösung) stehen je nach angestrebtem Schichtsystem eine Vielzahl von Synthesewegen zur Verfügung. Die bekanntesten sind der Sol-Gel-Prozess mit seiner Weiterentwicklung, dem Chelat-Prozess, und der MOD-Prozess („*metal organic decomposition*“) der für die Synthese von YBCO-Schichten als Tri-Fluor-Azetat-Prozess (TFA-Prozess) bekannt ist.

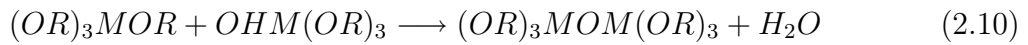
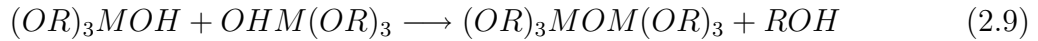
• Sol-Gel-Prozesse

beruhen auf hydrolysierbaren metallorganischen Verbindungen, wie beispielsweise Alk-oxyverbindungen, die in einem ersten Schritt hydrolysiert, d.h. in Gegenwart von Katalysatoren (Säure und Basen) mit Wasser umgesetzt werden. Teilweise entstehen hierdurch reaktive Metallhydroxidverbindungen, bei denen Alkoholreste durch *OH*-Gruppen des Wassers ersetzt werden [Bri99].



mit $R = \text{Alkyl}$ und $OR = \text{hydrolysierbare Gruppen}$, die während der Reaktion als Alkohole abgespalten werden

In Abhängigkeit der Mengenverhältnisse Wasser zu Alkoxid, auch in Abhängigkeit von der Anwesenheit des Katalysators, findet die Hydrolyse partiell oder ganz statt. Nach abgeschlossener Hydrolyse spricht man von einem Sol, dem reaktiven Zwischenprodukt, in dem die metallorganischen Verbindungen als kolloidale Teilchen vorliegen. Das Sol bildet die monomere und oligomere Vorstufe für spätere Vernetzungsreaktionen. In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Sol durch Kondensationsreaktion in den Gelzustand überführt [Bri99], der durch die Ausbildung von anorganischen, oxidischen Polymerstrukturen gekennzeichnet ist.

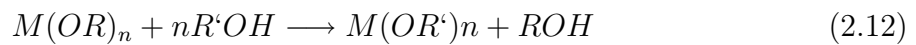


Sol-Gel-Prozesse wurden in dieser Form Mitte der 50-iger Jahre für die Synthese von oxidischen Pulvern, die über herkömmliche Verfahren nur schlecht zugänglich waren, eingesetzt. Anfang der 80-iger Jahre folgte dann die Übertragung auf die Faserherstellung und Präparation von dünnen Schichten [Bri99]. Die Porosität und Morphologie der Pulver hängt empfindlich von dem Grad der ablaufenden Hydrolysereaktionen ab, wobei bei starken Hydrolyseprozessen poröse Partikel erzeugt werden [Sch97a]. Mit der Integration organisch modifizierter Komponenten,



mit $R' = \text{Alkylrest, Akrylrest, funktionelle Gruppe (z.B. Epoxy-, Methacrylreste)}$

wie dem gezielten Einbringen einer oder mehrerer organischer Gruppen anstelle der Alkoxyfunktion im Sol-gel Prozess, kann die Hydrolyseempfindlichkeit herabgesetzt werden. Dies wurde mittels 2-Methoxyethanol als Lösemittel bzw. Reaktant bei der Herstellung von $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) sowie $BaZrO_3$ und einer Vielzahl von Pufferschichten für $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Bandleiter erfolgreich angewandt. Die hier ablaufende Reaktion wird gemäss



als Alkohol-Austausch-Reaktion bezeichnet.

Als Nachteil dieses Synthesewegs kann die Toxizität des Methoxyethanols angeführt werden. Der Einsatz des mindergiftigen Ethoxyethanol bietet hierbei eine Alternative. Da für eine großtechnische Anwendung außerdem Flüchtigkeit, Handhabung, Lagerung und Entsorgung über die Auswahl des Synthesewegs entscheiden, sind diese Routen jedoch für großtechnische Anwendungen nur bedingt geeignet [Sch97a].

- **Der Chelat-Prozess,**

bei dem wiederum von Alkoxiden ausgegangen wird, bietet weitere Möglichkeiten, um die Hydrolyse-Empfindlichkeit der Sol-gel Prozesse weiter herabzusetzen. Grundsätzlich unterscheiden sich beide Prozesse in der molekularen Modifikation der Ausgangssubstanzen. Im Chelatprozess kommen sogenannte Chelatbildner, wie Essigsäure, 2,4-Pentandion (Acetylaceton) oder Amine zum Einsatz [Sch97a]. Durch die Chelatbildung wird der Umgang mit der Lösung an Luft erleichtert. Bei den Chelatprozessen bilden neben Hydrolyse- und Kondensationsprozessen, die zumeist nicht vollständig ablaufen können, die Veresterung und Chelatbildung sowie die mit Alterung der Lösung auftretende Realkoxilierung die ablaufenden Hauptreaktionen. Die Alterung der Lösung (Wochen bis Monate) kann sich in veränderten Verdichtungsprozessen und Pyrolyseeigenschaften der Schichten und somit in veränderter Schichtcharakteristik widerspiegeln. Ein deutlicher Vorteil ist jedoch in der Möglichkeit zu sehen, kommerziell nicht verfügbare Ausgangssubstanzen, wie zahlreiche Propionate oder Acetylacetonate, über den Chelatprozess zu synthetisieren und hierdurch einen Zugang zu den verschiedensten Oxidsystemen zu finden. Solche Lösungen lassen sich durch Vakuumdestillation oder über einfaches Sprühtrocknen in Pulverform überführen. Dies ermöglicht zum einen die Lagerung des Präkursors und zum anderen kann gezielt ein auf den jeweiligen Prozess abgestimmtes Lösemittel eingesetzt werden [Lob03].

- **Der MOD-Prozess** („*metal organic decomposition*“)

bezeichnet einen Prozess, bei dem die Ausgangssubstanzen, wie 2,4-Pentandionate (Acetylacetonate) und Carboxylate (Azetate, Ethylhexanoate) lediglich in einem geeigneten Lösemittel gelöst und nach erfolgter Schichtabscheidung thermisch zersetzt werden. Neben dem deutlichen Vorteil einer einfachen Handhabung liegt jedoch ein grundlegender Nachteil des MOD-Prozesses in der Tatsache begründet, dass aufgrund der geringen Reaktivität der Ausgangssubstanzen nur in geringem Maß Einfluss auf die Eigenschaften der Präkursorlösung genommen werden kann. Hierdurch werden die

Parameter der gesamten Prozesskette limitiert, wodurch sich die Kontrollmöglichkeiten der strukturellen Entwicklung dünner Schichten auf die Wahl des Lösemittels, die Konzentration und die Parameter der Wärmebehandlung beschränken [Sch97a]. Weiterhin ist man als Anwender auf Lieferanten angewiesen, die eine gleichbleibende Qualität der Ausgangssubstanzen zumeist nur innerhalb einer hergestellten Charge garantieren können, wodurch sich prozesstechnische Probleme einstellen können.

• Der TFA-Prozess

zur Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten bietet die Möglichkeit BaCO_3 , das während der Temperaturbehandlung von Präkursoren auf Metall-Carboxylat-Basis entsteht, zu vermeiden. BaCO_3 wurde als stabile Zwischenphase bis $T \approx 1100^\circ\text{C}$ beobachtet und bedingt sehr hohe Kristallisationstemperaturen des YBCO, das zusätzlich unter sauerstoffreicher Atmosphäre wärmebehandelt werden muss. Der YBCO-Bandleiter besteht, wie eingangs betrachtet, aus einem Ni-Substrat, bei dem durch eine wenige hundert Nanometer dicke Pufferschicht die Diffusion des Nickels in die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht vermieden werden soll. Die Wirksamkeit der Pufferschicht kann in diesen Temperaturbereichen und Atmosphärebedingungen nicht gewährleistet werden. Eine deutliche Reduktion der Kristallisationstemperatur, bei gleichzeitiger Vermeidung der BaCO_3 -Bildung wird durch den von Gupta *et al.* 1988 entwickelten TFA-Prozess erreicht, der auf dem von Mankiewich *et al.* entwickelten BaF_2 -Prozess für die Herstellung von YBCO-Schichten mittels Elektronenstrahlverdampfens beruht [Man87]. TFA-MOD-Präkursorlösungen werden durch die Umsetzung der Oxide und Carbonate [Gup88b] oder Azetate [Ara01] von Y, Ba und Cu in der Stöchiometrie des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit Trifluoressigsäure hergestellt. Als Lösemittel fungiert hierbei Methanol, zur Einstellung der Viskosität bzw. der Konzentration. Abbildung 2.7 gibt einen schematischen Überblick über den TFA-Prozess. Nach der Abscheidung der TFA-Präkursorschicht findet zunächst eine mehrstündige Pyrolyse bis 400°C unter sauerstoffreicher, H_2O -haltiger Atmosphäre statt. Im Temperaturbereich von $T \approx 200\text{--}240^\circ\text{C}$ durchläuft die Präkursorschicht den größten Masseverlust. Die geringe Aufheizgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich gewährleistet reduzierte Spannungen, die hier zur Rissbildung in der Schicht führen würden. Der starke Masseverlust ist mit der Zersetzung der Trifluorazetate verbunden. Im höheren Temperaturbereich bei $T \approx 250\text{--}400^\circ\text{C}$ verbrennen weiterhin C-haltige Zersetzungsprodukte. Während der Pyrolyse werden zunächst amorphe Oxofluoride des Ba und Y als auch nanokristalline BaF - und CuO -Partikel [Ara02] gebildet. Die Kinetik der Pyrolyse kann durch die H_2O -Konzentration beeinflusst werden. Während der Pyrolyse ist deshalb die Sättigung

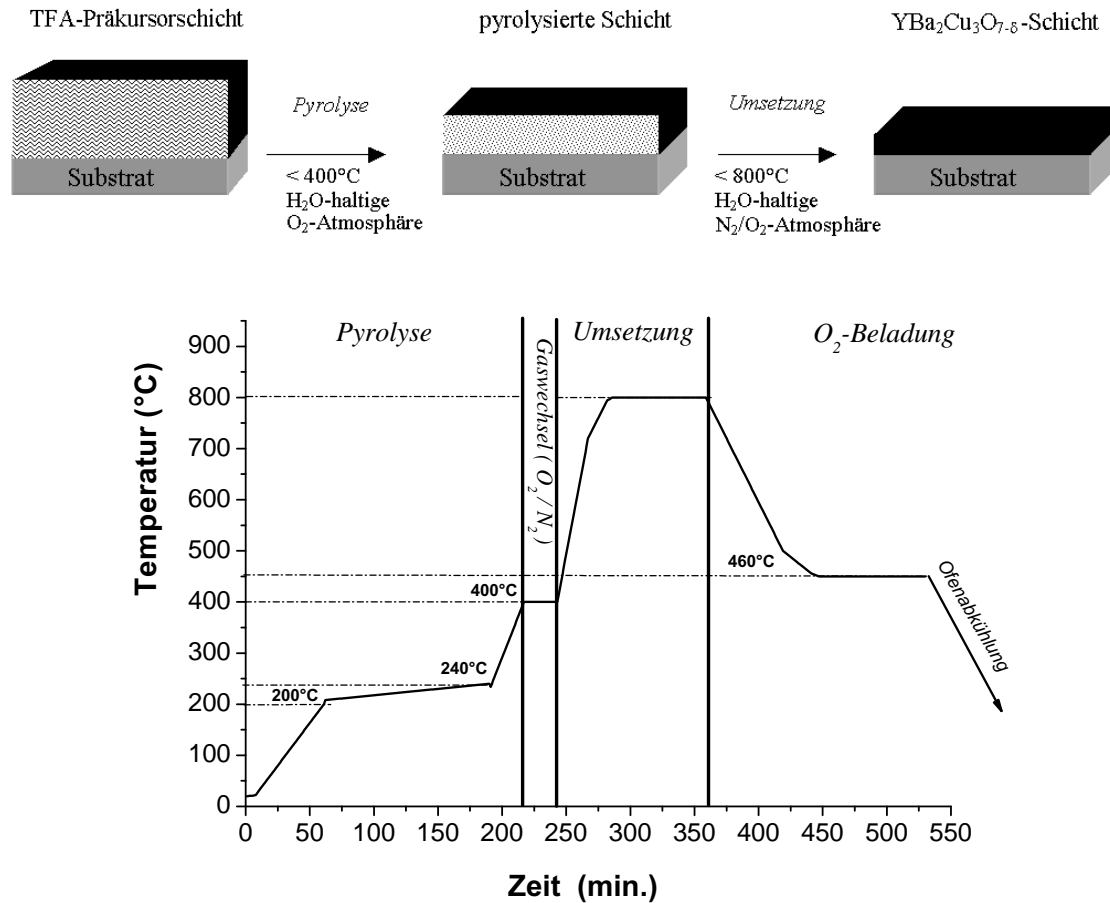


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des MOD-Prozess für TFA-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten, beginnend mit getrockneter Präkursorschicht, pyrolysierte und umgesetzte Schicht, sowie der Wärmebehandlung nach Falter *et al.* [Fal02]

der Atmosphäre (durch Fluorwasserstoff) im Bereich der Schichtoberfläche zu vermeiden. Bei höheren Temperaturen ($\geq 550^\circ\text{C}$) unter H₂O-haltiger N₂-Atmosphäre und geringer O₂-Konzentration (in Abhängigkeit der max. Temperatur 50 ppm bis 4000 ppm) findet die Zersetzung von BaF₂ [Yos04, Yos05] und Umwandlung in YBa₂Cu₃O₆ statt [Ara03]. Die Zersetzung der Fluoride durch Wasserdampf führt zur Fluorwasserstoffentwicklung, was eine Reinigung der Reaktionsgase nötig werden lässt. Dies kann mittels Leiten durch ein Wasserbad erfolgen, wobei Fluorwasserstoff mit Wasser zu Fluorwasserstoff reagiert, die leicht entsorgt werden kann. Für eine 300 nm YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schicht beträgt die Glühzeit ca. 1 h bei 780°C bis 800°C und einer Sauerstoffkonzentration von $c_{\text{O}_2} = 100 \text{ ppm}$. Die Kristallisationstemperatur des YBa₂Cu₃O₆ kann hierbei durch Reduzieren der Sauerstoffkonzentration verringert werden. Bei der anschließenden Abkühlung im reinen O₂ erfolgt bei $T = 550^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ der Übergang

von der tetragonalen zur supraleitenden, orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase, die bei weiterer Abkühlung stabil vorliegt.

2.2.2 Wachstumsprozesse und epitaktische Schichtausbildung

Die Mechanismen und Prozesse zur Ausbildung einer kristallinen Schicht aus der metallorganischen Phase sind im Einzelnen noch nicht verstanden. Dies liegt unter Anderem in den komplex ablaufenden chemischen Reaktionen, die während der Präkursor-synthese, bei Trocknung sowie bei der Pyrolyse ablaufen, begründet. Erklärungsansätze zur Ausbildung einer Textur aus einer amorphen oder nanokristallinen Schicht lassen sich mit Hilfe der energetischen Betrachtungsweise der Festphasenepitaxie finden. Unter Epitaxie versteht man Wachstumsprozesse eines kristallinen Materials, die in Abhängigkeit von den Substrateigenschaften zu einer biaxialen Vorzugsorientierung in der Schicht führen. Die Ausbildung einer epitaktischen Schicht unterliegt Keimbildungs- und Keimwachstumsprozessen, wobei eine amorphe Schicht auf einem einkristallinen Substrat gleicher chemischer Zusammensetzung über Homoepitaxie in gleicher Orientierung aufwächst. Besteht nur der Zusammenhang gleicher Orientierung zwischen Substrat und gewachsener Schicht spricht man bei verschiedenartigen chemischen Spezies von Heteroepitaxie. Aus thermodynamischer Sicht werden Wachstumsprozesse energetisch begünstigt, wenn hierdurch die Gibbs'sche freie Energie (G) des Systems minimiert wird.

$$\Delta G_{\text{homo}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_{\text{ac}})^2} \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{\text{hetero}}^* = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot f(\sigma)}{3(\Delta G_{\text{ac}})^2} \quad (2.14)$$

$$f(\sigma) = \frac{1}{4} \cdot (2 - 3\cos\sigma + \cos^3\sigma) \quad (2.15)$$

σ = Benetzungswinkel ; γ = spezifische Oberflächenenergie; $f(\sigma) \leq 1$

Die freie Energie der amorphen Phase ist um den Wert ΔG_{ac} größer als die der kristallinen. Treibende Kraft für Kristallisationsprozesse bei der Festphasenepitaxie ist demnach ΔG_{ac} , wobei zunächst eine vergleichbar zur Kristallisation aus der unterkühlten

Schmelze aufzubringende Aktivierungsenergie vonnöten ist. Die Aktivierungsenergie lässt sich mit der Keimbildungsarbeit (ΔG^*) beschreiben, wobei die Keimbildung ab einer kritischen Größe ($r_0 = 2\gamma/\Delta G_{ac}$) entweder homogen im Volumen der Schicht oder heterogen an der Substratgrenzfläche stattfinden kann.

Der Vergleich von Gleichung 2.14 und Gleichung 2.13 zeigt, unter Berücksichtigung der Gleichung 2.15, dass die heterogene Keimbildung und damit das epitaktische Wachstum energetisch günstiger ist [Sch97b]. Die Ausbildung epitaktischer Schichten wird weiterhin von der Wärmebehandlung, der Rauigkeit an der Grenzfläche, Strukturunterschieden zwischen Schicht und Substrat sowie deren Gitterfehlpassung beeinflusst. Hohe Heizraten, hohe Temperaturen und geringe Gitterfehlpassungen (geringes ΔG_{ac}) begünstigen die heterogene Keimbildung.

Nach Schwartz *et al.* [Sch97b] äußern sich die verschiedenen Keimbildungs- und Wachstumsmoden in verschiedenen Schichtmorphologien. Nukleationskeime, die einzig und allein in der Grenzfläche zum Substrat entstehen, sorgen für eine kolumnare Struktur der Schicht, während die Nukleation von Keimen innerhalb des Schichtvolumens das Wachstum globularer Körner hervorruft. Diese Aussagen begründen sich in den Beobachtungen an SrTiO_3 - und BaTiO_3 -Schichten, die über CSD-Prozesse deponiert und kristallisiert wurden. Die Einstellung globularer oder kolumnarer Schichtstrukturen erfolgt hier über sogenannte „*nuclation and growth*“-Prozesse, die für beide Schichttypen unterschiedlich ablaufen. Nach Roy *et al.* [Roy69] ist der Unterschied in der freien Energie einer amorphen Präkursor-schicht und der kristallinen Schicht um vieles größer, als der einer unterkühlten Schmelze zur dazugehörigen kristallinen Phase. Cavallaro *et al.* [Cav06] propagiert deshalb eine Überschussenergie für amorphe Präkursor-schichten, die in einem idealisierten System sowohl die heterogene als auch die homogene Keimbildung zur Folge hat. Es konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzen von Körnern, die aus energetischen Gründen sowohl aus heterogener als auch homogener Keimbildung entstanden sind, in ihrer Lage durch Kohlenstoffverbindungen fixiert sind. Diese Beobachtung wurde an CeO_2 -Schichten gemacht, die bis 720°C wärmebehandelt wurden. Aufgrund der moderaten Pyrolysetemperaturen ist die Aktivierungsenergie zur Bewegung von Korngrenzen sowie die Diffusionslänge in diesem Temperaturbereich, sehr gering. Nach Cavallaro *et al.* [Cav06] bildet sich in der Grenzfläche zum Substrat eine erste texturierte Lage an Körnern. Die daraus resultierende Topographie der ersten epitaktisch gewachsenen Körner und die verbleibende Kohlenstoff-Matrix verhindert ein weiteres texturiertes Wachstum der folgenden Körner. Hierdurch geht die Vorzugsorientierung verloren und die Schicht ist an der

Oberfläche polykristallin. Eine weitere Temperaturbehandlung (mehrere Stunden bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$) unter oxidierender Atmosphäre bewirkt bei gleichzeitiger Zersetzung verbliebener Chelat- und anderer Kohlenstoffverbindungen eine glatte, epitaktische Schicht.

Eine andere Erklärung ist darin zu finden, dass die Pyrolysetemperaturen im Vergleich zu der Schmelztemperatur anorganischer Materialien sehr gering sind, weshalb die Kristallisation einen hohen Energiegewinn darstellt und nur kleine ($< 2\text{ nm}$) kritische Nukleationskeime für eine spontane Kristallisation mit homogener Verteilung in der Schicht notwendig sind [Lan96].

Dies beinhaltet, dass sowohl epitaktische Keime in der Grenzfläche als auch statistisch verteilte im Volumen vorliegen. Diese Keime wachsen, in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts und der Pyrolysetemperatur bis auf ein bestimmtes Maß, wobei bei höheren Temperaturen die epitaktischen Körner auf Kosten der polykristallinen weiter wachsen. Ähnliche Beobachtungen sind bei BaTiO_3 -Schichten durchgeführt worden, wobei hier die temporäre Ausscheidung von BaCO_3 (stabile Phase bis 1100°C) als Ursache für ein globulares Wachstum gesehen werden kann [Sch99]. Globulare Schichtstrukturen, die über die beschriebenen Mechanismen wachsen, zeigen eine erhöhte Porosität (mit Porendurchmesser $\approx 30 - 50\text{ nm}$) [Mol06] als auch Oberflächenrauigkeit (Rms-Werte von einigen nm).

Ein Erklärungsansatz für das kolumnare Wachstum wäre darin zu finden, dass die Kristallisation anorganischer Materialien während der Pyrolyse der Präkursoren statt findet [Lan96], wobei diese von Kondensationsreaktionen, Aufbrechen und Umordnen von $M-O-C$ - oder $M-O-H$ -Bindungen, Relaxations- und Verdichtungsprozessen und dem Abtransport abgespaltener Produkte bestimmt wird. Bei Präkursor-schichtsystemen ist, in Abhängigkeit von der Präkursorchemie, davon auszugehen, dass diese Prozesse während der Pyrolyse graduell entlang der Schichtdicke ablaufen. Während der Pyrolyse entstehen die nanoskaligen epitaktischen Nukleationskeime in der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht, wobei diese auf Kosten der amorphen oder nanokristallinen Präkursorphase, bei gleichzeitig ablaufenden thermischen Zersetzungsprozessen im Präkursor, wachsen. Durch die kontinuierliche Umsetzung des Präkursors bei gleichzeitig ablaufenden Wachstumsprozessen entstehen hierbei kolumnare Körner, die sich durch die gesamte Schichtdicke erstrecken. Lange et al. [Lan96] beobachteten an PbTiO_3 -Schichten, die über einen Hybrid-Alkoxid-Präkursor hergestellt wurden, dass bei einer Temperaturbehandlung von 400°C eine polykristalline, metastabile Phase kristallisiert. Eine Temperaturerhöhung auf 420°C führte zu einzelnen, sich durch

die gesamte Schichtdicke erstreckenden Körnern. Bei höheren Temperaturen (800°C) resultierte aufgrund von Wachstums- und Verdichtungsprozessen eine äußerst dichte und glatte PbTiO_3 -Schicht .

Die Tatsache, dass heteroepitaktische Keime in der Grenzfläche schon während der Pyrolyse entstehen und zu epitaktischen Körnern wachsen, lässt vermuten, dass die Kristallisationstemperatur für eine homogen texturierte Schicht mit Beheben der Kohlenstoff-Problematik minimiert werden kann.

2.3 Pufferschicht-Systeme auf Perowskit-Basis

In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf die Kristallfamilie der Perowskite als vielversprechende Pufferschichtsysteme gelegt. Die Perowskite besitzen die allgemeine Summenformel ABO_3 , wobei der Radius der A-Kationen im Vergleich zu dem der B-Kationen größer ist. In der idealen kubischen Struktur besetzen die größeren A-Ionen die Ecken eines Würfels $(0,0,0)$. Die B-Ionen zentrieren diesen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und die O-Ionen befinden sich auf den Würfelflächen $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Dabei bilden die A- und O-Ionen zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der ein Viertel der Oktaederlücken mit B-Ionen besetzt sind. Nach Goldschmidt muss die Radienbedingung

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.16)$$

für die Existenz der Perowskitstruktur, mit $R_A \approx R_O$, $R_B \approx 0.058$ nm ($R_O = 0.14$ nm) und $t = 0,8 - 1,1$ erfüllt sein [Bha00].

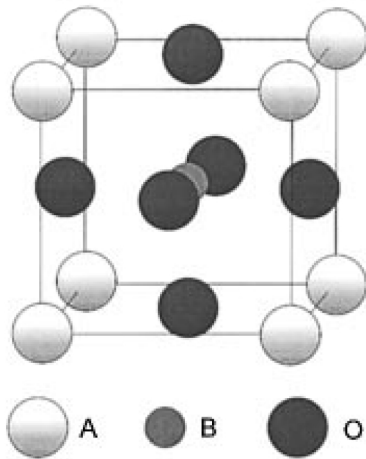
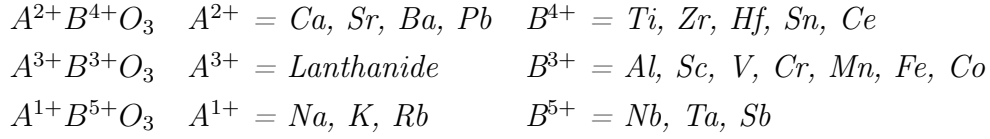


Abbildung 2.8: Perowskitstruktur nach der allgemeinen Summenformel ABO_3 . Die Rotation der BO_6 -Oktaeder um eine kubische, kristallographische Richtung kann hiernach eine tetragonale, rhomboedrische oder orthorhombische Symmetrie zur Folge haben. Die meisten Perowskite kristallisieren in rhomboedrischen oder orthorhombischen Strukturen. Ist der Toleranzfaktor $t > 1$, erfolgt ein Wechsel von kubischer (fcc) Stapelung der AO_3 Ebenen zu hexagonaler Stapelung. Viele der perowskitischen Verbindungen bilden

Die kubische Struktur ist bezüglich dieser Bedingung jedoch nur bei einem Toleranzfaktor $t = 1$ stabil. Wenn der Toleranzfaktor $t < 1$ ist, stehen die $B-O$ -Bindungen unter Druckspannung und die $A-O$ -Bindungen unter Zugspannung. Diese Spannungen werden durch eine Rotation der BO_6 -Oktaeder reduziert, wobei sich der $B-O-B$ Bindungswinkel von 180° zu $180^\circ - \phi$ verringert. Zusätzlich wird hierdurch die Anzahl und Länge der kürzesten $A-O$ -Bindungen in der Struktur reduziert, d.h. die Koordinationsgeometrie wird erniedrigt. Durch diese Verringerung

untereinander Mischkristalle, wobei auf beiden Kationenplätzen Substitutionen möglich sind und die Wertigkeiten nahezu beliebig ergänzbar sind. Hierbei sind folgende Substitutionen möglich:



Aus der hier deutlich werdenden Vielzahl von möglichen Perowskiten und Perowskitssystemen wurden folgende Systeme als Pufferschichten für die Pufferschichtarchitektur gewählt:

- **das kubische CaTiO_3 ,**

wird als Nukleationsschicht für weitere Schichten direkt auf das Ni abgeschieden. Für die epitaktische Abscheidung auf Nickel (kubisch, $a_{\text{Ni}} = 3,54 \text{ \AA}$) beträgt die Gitterfehlpassung unter Zugrundelegen der Epitaxierelation $\text{CaTiO}_3 (001)[100] \parallel \text{Ni} (001)[100]$ und dem Gitterparameter $a_{\text{CaTiO}_3} = 3,82 \text{ \AA}$ ca. 7,85%. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ni $\alpha_{\text{Ni}} \approx 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Abe02] und $\alpha_{\text{CaTiO}_3} \approx 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Gla01] weisen darauf hin, dass eine Rissbildung aufgrund thermisch induzierter Spannungen, wegen hoher Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten, selbst bei großen CaTiO_3 -Schichtdicken unwahrscheinlich ist. Die vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{CaTiO}_3} \approx \alpha_{\text{Ni}}$ ermöglichen so eine kontinuierliche Wärmebehandlung der ersten Pufferschicht auf langen biaxial texturierten Ni-Bändern. Mit der Fähigkeit, die Kationenplätze im ABO_3 -Gitter durch Substitution nahezu beliebig mit den genannten Elementen zu ersetzen, bietet das CaTiO_3 zusätzlich ideale Voraussetzungen für die chemische Anbindung und ein epitaktisches Wachstum weiterer Perowskitschichten.

- **Das kubische SrTiO_3 ,**

mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{SrTiO}_3} = 9,4 - 11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Kaw98, Hab07] wurde aufgrund seiner chemischen Stabilität gegenüber $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ als Pufferschicht gewählt. SrTiO_3 wird in Form von kommerziell erhältlichen Einkristallen als Substrat bei der Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten verwendet. Es bietet hierbei ideale Voraussetzungen für die chemische Anbindung und ein epitaktisches Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten. Der Gitterparameter von SrTiO_3 beträgt $a = 3,91 \text{ \AA}$, womit es eine Gitterfehlpassung von 1,5% zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ aufweist.

Von biaxial texturierten Pufferschichtsystemen, die nur eine geringe Löslichkeit für die Elemente der jeweiligen Schicht aufweisen, ist bekannt, dass sich die Textur mit jeder weiteren Schicht verschlechtert (Hinweise hierauf sind in [Goy96a, Eng05, Par05a] zu finden). Dies wird mit der Gitterfehlpassung und daraus resultierenden Spannungen, die zwischen den verschiedenen Kristallsystemen bestehen, erklärt. Durch eine gezielte Wahl von Schichtsystemen, bei denen die Gitterfehlpassung durch Interdiffusion der jeweiligen Elemente in der Grenzschicht abgebaut werden kann, sollte demnach eine Texturverschlechterung durch Mehrfachbeschichtung begrenzt werden. Hierfür wurde SrTiO_3 , das eine durchgehende Mischbarkeit zu CaTiO_3 aufweist gewählt.

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über bisher bekannte Päkursorlösungen und deren chemische Zusammensetzung sowie die Parameter der Wärmebehandlung für CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten. Chemische Prozesse zur Deposition von CaTiO_3 -Schichten wurden von Holliday *et al.* [Hol04] untersucht. CaTiO_3 -Schichten sollten hierbei die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Titanimplantaten und biokompatiblen Hydroxyapatit-Schichten verringern. Der verwendete Syntheseweg führt nach einer Wärmebehandlung von 650°C zu einer Phasenseparation, wobei CaCO_3 , TiO_2 und CaTiO_3 entstehen. Eine weitere Glühbehandlung bei 800°C unter

Tabelle 2.1: Bekannte Syntheserouten für CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten: Präkursoren und Wärmebehandlung

Präkursorlösung	Atmosphäre	Wärmebehandlung	Referenz
Ti-Isopropoxid, Ca-Nitrat 2,-Methoxyethanol, HNO_3 , Essigsäure	Sauerstoff	- 500°C - 800°C , mehrere Minuten	[Hol04]
Ti-Butoxid, Sr-Azetat, Essigsäure, Methanol	Luft	$20^\circ\text{C min}^{-1}$ - $50^\circ\text{C min}^{-1}$, 750°C - 1100°C , 30 min - 120 min	[Sch99] [Daw02]
Ti-Butoxid, Sr-Azetat, Essigsäure, Methanol	- Ar-5% H_2	- 900°C , mehrere Stunden	[Sat00]
Ti-Butoxid, Sr-Azetat, Essigsäure, \pm Azetylazeton Methanol, Methoxyethanol	- Ar-5% H_2	- 900°C , mehrere Stunden	[Sat01]
Ti-Isopropoxid, Sr-Azetat Essigsäure, Methanol	Luft N_2 -3% H_2	bis 200°C , Herd-Platte bei 900°C , für 60 min	[Daw02]
Ti-Alkoxide, Sr-Azetat Trifluor-Essigsäure, Methanol	Luft N_2 -3% H_2	bis 200°C , Herd-Platte bei 900°C , für 60 min	[Daw02] [Zhu04]

Sauerstoff, ermöglichte die vollständige Umsetzung zum CaTiO_3 . Dieser Syntheseweg kann aufgrund der hohen Temperaturen unter oxidierender Atmosphäre sowie der Tatsache, dass die gewünschte Phase über eine Festphasenreaktion erzeugt wird, nicht auf die Beschichtung von Bandleitern übertragen werden. Eine hohe Sauerstoffkonzentration würde während der Wärmebehandlung zur Oxidation des Nickelsubstrats führen, während eine Festphasenreaktion zusätzlich für lange Prozesszeiten sorgt (vergleiche hierzu Kap. 2.2.2). Für die Synthese von SrTiO_3 -Schichten gibt es eine Reihe von Arbeiten, die auf dem von Schwartz *et al.* [Sch97a] entwickelten Prozess basieren. Schwartz *et al.* zeigten, dass SrTiO_3 trotz der hohen Gitterfehlpassung biaxial texturiert auf Nickel abgeschieden werden kann. Hierfür wurde die so genannte „seed growth“-Technik benutzt, bei der über stark verdünnte, metallorganische Lösungen eine hohe epitaktische Keimdichte durch steile Aufheizrampen generiert wird (siehe Gleichung 2.14 und 2.13). Dawley *et al.* [Daw02] untersuchten den von Schwartz vorgeschlagenen Syntheseweg und verglichen die Eigenschaften von undotierten SrTiO_3 - und Nb dotierten SrTiO_3 -Schichten. Als Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenrauigkeit und die Porosität dotierter SrTiO_3 -Schichten im Vergleich zu undotierten geringer ist. Weiterhin konnte eine deutlich verminderte Sauerstoffdiffusion in den dotierten Schichtsystemen nachgewiesen werden, was mit einer reduzierten Zahl von Sauerstoffleerstellen erklärt wird [Daw02]. Für das $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ wird eine Puffer-Schichtdicke von > 300 nm gefordert, um kritische Stromdichten $> 1 \text{ MA cm}^{-2}$ in den MOD-TFA-YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Schichten zu generieren. Die Gesamtschichtdicke wird hierbei durch die Deposition und Kristallisation mehrerer Einzelschichten erreicht. Die Schichtmorphologie der $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ -Schichten (mit M = Ca, Nb, La) zeigt deutliche Vorteile gegenüber der von Seltenerdoxiden oder Seltenerdoxidmischungen, wie beispielsweise $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder CeO_2 . Während SrTiO_3 - und dotierte SrTiO_3 -Schichten eine kolumnare Struktur aufweisen [Sch97a], kann diese bei $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder CeO_2 als globular beschrieben werden [Mol06, Cav06]. Erklärungshinweise für die Ursachen dieses Sachverhalts sind in Kap.2.2.2 zu finden. Die Ausbildung kolumnarer Schichtstrukturen ist im Bereich chemisch deponierter Pufferschichten nur für Perowskite bekannt. Kolumnare Strukturen sollten, im Gegensatz zu globularen Schichtstrukturen, bei geeigneter Prozessführung und Präkursorchemie sowohl dichte, porenfreie als auch äußerst glatte Schichten zur Folge haben.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Charakterisierung der Präkursoren

ICP-OES-Analyse der Ausgangssubstanzen

Die Kristallstruktur der Perowskite und deren physikalische Eigenschaften werden durch die Stöchiometrie der Ionen beeinflusst. Um bei der Herstellung der Schichtsysteme die gewünschten molaren Verhältnisse der Elemente zu gewährleisten, wurden die metallorganischen Ausgangssubstanzen hinsichtlich ihrer Kationenkonzentration mittels ICP-Emissionsspektroskopie (ICP-OES „*inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*“) untersucht. Dabei wird eine induktiv gekoppelte Plasma-Ionenquelle als Anregungsquelle eingesetzt und das emittierte Lichtspektrum der Ionen nach spektraler Zerlegung ausgewertet. Hierfür wurde der *IRIS Advantage Messaufbau* der Fa. Thermo verwendet. Die Bestimmung der Ionen-Konzentration erfolgte über den Vergleich der Messergebnisse, die an metallorganischen Vorstufen gewonnen wurden, mit Messungen an kommerziell erhältlichen Standards. Die Bestimmung der Ionenkonzentration mittels ICP-OES-Analyse wurde von Herrn Dr. Acker und Frau Voss durchgeführt.

Thermische Analyse der Präkursoren

Das Zersetzungsverhalten der Präkursoren wurde mittels thermischer Analyse untersucht. Die thermische Analyse umfasst Messmethoden, bei denen sowohl die physikalischen als auch chemischen Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden. Im Fall der dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie („*differential scanning calorimetry*“ DSC) wird die Wärmestromdifferenz der Präkursorpulver-Probe und eines inerten Referenzmaterials (hier Al_2O_3) gemessen. Das Messsignal ΔT ist bei diesem Verfahren proportional zur Wärmestromdifferenz. Weiterhin wurde der Massenverlust des Präkursorpulvers in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Thermogravimetrie („*thermogravimetric analysis*“ TGA) bestimmt. Beide Analysemethoden wurden bei einer Gas-Durchflussrate von 100 ml

min^{-1} durchgeführt. Als Prüfgas wurde einerseits das inerte Ar (Ar 4,8) und andererseits als reaktives Gas O_2 (O_2 5,0) eingesetzt. Bei beiden Analysemethoden wurde mit einer konstanten Heizrate von 10 K min^{-1} gearbeitet. Die Bestimmung des Massenverlustes des Präkursorpulvers mittels TGA-Analyse erfolgte durch Herrn Dr. Gruner. Hierfür stand das Gerät TGA7 der Fa. Perkin Elmer zur Verfügung. Die DSC-Messung wurde an dem Gerät DSC404 der Fa. Netzsch durchgeführt.

Viskositätsbestimmung der Lösung

Zur Bestimmung des Fließverhaltens der Präkursorlösungen wurde die dynamische Viskosität (η), die sich als Quotient aus der Schubspannung τ und dem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ ergibt, gemessen.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}; [\eta] = Pa * s \quad (3.1)$$

Die Viskosität der Präkursorlösungen wurde bei Raumtemperatur mit einem Universal-Rotationsviskosimeter MC 100 von Physica bestimmt. Es wurde das Platte/Platte-Messsystem (M32) eingesetzt.

3.2 Schichtherstellung

Herstellung von CSD-Schichten

- **Substrate**

Technische Substrate wurden in Form von gewalzten, $80 \mu\text{m}$ dicken, 1 cm breiten und mehreren Meter langen Ni5at%W-Bändern von der evico GmbH bereitgestellt. Die Herstellungsbedingungen der Substrate sind von Eickemeyer *et al.* [Eic01, Eic02] näher beschrieben worden. Die Ni5at%W-Bänder wurden jeweils 10 min in Azeton und nachfolgend in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend unter einem N_2 -Strom getrocknet. Die für die Einstellung der biaxialen Textur notwendige Rekristallisationsglühung der Ni5at%W-Bänder wurde unter Formiergas ($\text{Ar}5\%\text{H}_2$) mit einer Durchflussrate von 2 l min^{-1} durchgeführt. Die reduzierende Atmosphäre diente zur Reduktion bereits entstandener Nickeloxide und zur Vermeidung der Oxidation des Ni-Bandes während der Glühbehandlung. Das Substrat-Band wurde eine Stunde bei 1050°C gegläht, die Heizrate betrug 10 K min^{-1} .

Zu Test-, als auch Vergleichszwecken wurden einkristalline Substrate aus Strontium-

titanat und Lanthanaluminat, mit einer (100)[001]-Orientierung verwendet. Die Reinigung erfolgte analog zur Reinigung der Ni-Substrate.

• Deposition der CSD-Schichtsysteme

Die Beschichtung der Substrate erfolgte mit Hilfe einer computergesteuerten Tauchbeschichtungsanlage (Riegler & Kirstein GmbH). Als Ziehgeschwindigkeit wurde standardmäßig sowohl für die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Beschichtung als auch für die Deposition der Pufferschichten $\nu = 0,2 \text{ cm s}^{-1}$ gewählt. Die Eintauchgeschwindigkeit in die Lösung betrug $\nu = 0,5 \text{ cm s}^{-1}$, wobei beim Eintauchen in die Lösung die Substratnormale parallel zur Lösungsoberfläche angeordnet war. Es wurde eine Haltezeit in der Lösung von 30 sec. festgelegt. Diese Zeit entspricht der Verweildauer eines Bandabschnitts in der Lösung bei der kontinuierlichen Beschichtung mit gleicher Ziehgeschwindigkeit. Die Substrate wurden bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre beschichtet. Einflüsse der Luftfeuchtigkeit auf die Schichteigenschaften sollten hierdurch begrenzt werden. Anschließend erfolgte die Wärmebehandlung der Präkursor-schichten bei systemspezifischen Temperaturprofilen, die in den folgenden Kapiteln näher beschrieben sind.

Herstellung von PLD-Schichten

Die Qualität der auf chemischem Wege deponierten Pufferschichten und Pufferschichtsysteme wurde mit Hilfe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die durch die gepulste Laserdeposition im Vakuum abgeschieden wurden, getestet. Die Schichtherstellung wurde von Herrn Kühnel und Herrn Dr. Hühne durchgeführt. Hierfür wurde ein KrF-Eximerlaser (Lambda-Physik LPX305i) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ eingesetzt. Die Herstellung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten erfolgte in der „*On-axis*“-Geometrie, bei der die Substratoberfläche parallel zur gegenüberliegenden Targetoberfläche angeordnet ist. Die Deposition der Schichten erfolgte bei einer Substrattemperatur von 810°C , einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,3 bar, einer Pulsenergie von 230 mJ und einer Pulsfrequenz von 5 Hz. Das Abkühlen der Proben erfolgte mit einer Kühlrate von 15 K min^{-1} , der Sauerstoffdruck wurde auf 400 mbar erhöht, um die Einstellung der supraleitenden orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase zu gewährleisten (siehe Abschnitt 2.1.1).

3.3 Dünnschichtcharakterisierung

3.3.1 Texturanalyse

Die Textur der Proben wurde mit Hilfe der volumensensitiven Röntgendiffraktometrie („*x-Ray diffraction*“ XRD) und mit den oberflächensensitiven Methoden der Elektronenstrahlbeugung, wie RHEED („*reflection high energy electron diffraction*“) und EBSD („*electron backscatter diffraction*“) bestimmt.

Integrale Texturanalyse

Für die Texturbestimmung mittels XRD, die eine integrale Information über die Textur liefert, wurde standardmäßig die Bragg-Brentano-Geometrie genutzt. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der biaxialen Textur wurden mittels Vierkreisdiffraktometer zur Bestimmung der *in-plane*- (Verteilungsfunktion in der Schichtebene) und *out-of-plane*-Textur (Verteilungsfunktion außerhalb der Ebene) durchgeführt. Dafür wird die Probe bei konstantem 2θ -Winkel gekippt (um den Winkel Ψ) und gedreht (um ϕ), wodurch in Abhängigkeit von der Textur und der gewählten Kristallrichtung bestimmte Verteilungsfunktionen aufgezeichnet werden können. Die Raumrichtungsverteilung der ausgewählten Kristallebenen kann anschließend mittels stereographischer Projektion als Polfigur dargestellt werden. Aus den Ergebnissen der Ψ - und ϕ -Scans lässt sich die Güte der Vorzugsorientierung aus den aufgezeichneten Intensitätskurven mittels Gauss-Fit errechnen. Als Maß für die Texturgüte wird die Halbwertsbreite (FWHM „*full width at half maximum*“) angegeben.

Die integrale Verteilung der Oberflächentextur wurde mittels RHEED charakterisiert. Dabei wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 10 und 40 kV unter einem sehr flachen Winkel ($\theta_0 \approx 0,5 - 5^\circ$) auf die Probenoberfläche fokussiert und innerhalb oberflächennaher Bereiche gebeugt. Die Beugungsreflexe werden auf der gegenüberliegenden Seite mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms abgebildet und können mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Die Erscheinung der Beugungsreflexe wird maßgeblich von der Textur und der Oberflächenstruktur beeinflusst. Amorphe Oberflächen stellen sich auf dem Fluoreszenzschirm als homogene Verteilung dar, während polykristalline Oberflächen charakteristische Laue-Ringe zeigen. An ideal glatten, einkristallinen Oberflächen findet die Beugung praktisch nur in der obersten Monolage statt. Das reziproke Gitter entartet deshalb zu einer Anordnung von Linien, die senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Die Reflexe sind dabei auf konzentrischen Laue-Kreisen angeordnet. Bei rauen Oberflächen entstehen Beugungsbilder, die mit

denen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu vergleichen sind. Diese Beugungsbilder weisen in Abhängigkeit von Korngröße, Eindringtiefe sowie Rauigkeit, *out-of-plane*-, als auch *in-plane*-Orientierung, eine bestimmte Reflexbreite und Reflexintensität auf. Im Rahmen dieser Arbeit kam sowohl ein Bestec ee30 RHEED-System als auch ein Staib Instruments System zum Einsatz. Typischerweise wurde eine Beschleunigungsspannung von 25 kV - 30 kV mit einem Strahlstrom von 50 - 100 μA unter einem Winkel von 0,5 - 1,5° verwendet. Die Beugungsreflexe wurden mit einer CCD-Kamera aufgenommen und mit Hilfe der Software „*RHEED-ME*“, die auf der kinematischen Elektronenbeugungstheorie beruht, indiziert [Fäh98].

Lokal aufgelöste Texturanalyse

Die differenzierende Analyse der Oberflächentextur wurde mittels EBSD durchgeführt. Dabei wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf eine um 70° verkippte Probenoberfläche im Rasterelektronenmikroskop fokussiert. Die Elektronen werden zunächst inelastisch in einer Tiefe von 30 nm - 50 nm gestreut, verlieren somit die Information über ihre Vorgeschichte und werden nachfolgend gemäß der Bragg-Bedingung an den Gitternetzebenen gebeugt. Hierdurch entstehen material- und orientierungsspezifische Beugungskegel, die auf einem Fluoreszenzschirm in Form von Kikuchi-Linien abgebildet und computergestützt ausgewertet werden können. Die Oberflächentexturanalyse mittels EBSD lässt die Kartographie der Kornorientierung innerhalb großer Bereiche zu. Da diese Methode jedoch mit langen Messzeiten verbunden ist, wurden zunächst integrierende Messmethoden verwendet und die lokal aufgelöste Betrachtung der Oberflächentextur nur vereinzelt durchgeführt. Für die EBSD-Untersuchungen stand ein „*LeO-Gemini 1530*“ mit Feldemissionskathode und der EBSD-Detektor „*NordlysII*“ mit der dazugehörigen Analyse-Software „*HKL-Channel5*“ zur Verfügung.

3.3.2 Strukturanalyse

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Oberflächentopographie, Porosität und chemische Homogenität der Schichten wurde mittels Sekundär- bzw. Rückstreuелеktronenkontrast charakterisiert. Da die Proben zumeist nachfolgend mittels EBSD charakterisiert wurden, wurde von der Deposition leitfähiger Schichten, bestehend aus Kohlenstoff oder Gold, abgesehen. Die REM-Untersuchungen wurden an einem 1530 Gemini Gerät von LEO durchgeführt.

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächenbeschaffenheit wurde weiterhin mit Hilfe der AFM-Analyse, die eine Profildarstellung zulässt, untersucht. Dabei wird eine an einem sog. Cantilever befindliche Spitze (Spitzenradius ca. 10 nm), die einer Resonanzschwingung ausgesetzt ist, über die Schichtoberfläche geführt, die sich hieraus ergebende Dämpfung gemessen und somit die Oberflächentopographie erfasst. Für die Angabe der Rauigkeit wird in der folgenden Arbeit der R_{rms} -Wert verwendet, der durch die gemessenen Höhenwerte Z_i , deren Mittelwert \bar{Z} , und die Anzahl der Messpunkte N des gemessenen Probenbereichs über

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (3.2)$$

definiert ist. Die AFM-Spitze kann als Tetraeder, der an einer Seite mit dem Cantilever einer feste Verbindung eingeht, betrachtet werden. Die Auflösung der AFM richtet sich nach dem Öffnungswinkel der Spitze und der Anzahl der Atome, die im Wirkungsbereich der Spitze den atomaren Wechselwirkungen unterworfen sind. Während die Rauigkeit mit einer guten Genauigkeit bestimmt werden kann, bereiten Poren mit einem Durchmesser $< 10 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ messtechnisch Probleme, was in dem Spitzenradius und dessen Öffnungswinkel (ca. 25°) begründet liegt. Für die Messungen stand ein Nanoscope III Messaufbau der Fa. Digital Instruments zur Verfügung.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen an dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden am Los Alamos National Laboratory durch Herrn Dr. Holesinger durchgeführt. Die TEM-Proben wurden hierbei mittels FIB-Technik („*focused ion beam*“) zunächst in Form von dünnen Riegeln (einige μm) aus der Probe geschnitten und danach gedünnt ($< 100 \text{ nm}$). Neben Hell- und Dunkelfeldaufnahmen wurden die TEM-Präparate weiterhin mittels TEM-EDX hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht.

3.3.3 Tiefenprofilanalyse

Querschnittspräparation mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB)

Diese Methode wurde sowohl zur Herstellung von Standards für die Schichtdickenmessung mittels Ellipsometer als auch zur Darstellung der Mikrostruktur entlang der Schichtdicke genutzt. Hierfür wurde zunächst im Ionenstrahl ein Pt-Riegel, der einen

geraden Schnitt gewährleistet, auf die Probenoberfläche deponiert. Danach wurden mehrere Stufen, die sich zu einer treppenartigen Struktur ausbildeten, mittels Ga^+ -Ionenstrahl (bei 30kV) in die Probenoberflächen geschnitten. Die Darstellung des Querschnitts erfolgte, obwohl eine Abbildung des Querschnitts durch die Ionenmikroskopie möglich wäre, mit Hilfe der Sekundär-Elektronen-Mikroskopie (SEM), da hierdurch ein weiterer Massenabtrag als auch Sputtereffekte, wie beispielsweise die Rückdeposition, verhindert werden. Die Querschnittspräparation wurde von Herrn Thersleff an verschiedenen Schichtsystemen durchgeführt.

Röntgen - Photoelektronen - Spektroskopie (XPS) und Sekundär - Ionen-Massen - Spektroskopie (SIMS)

XPS und SIMS wurden zur Untersuchung der Diffusionsprofile in Puffer- und YBCO-Schichten verwendet. Hierbei stand die Frage nach der Tauglichkeit der synthetisierten Pufferschichten als effektive Ni- bzw. Sauerstoffbarriere im Vordergrund. Bei beiden Verfahren wurde die Schicht abgesputtert, wobei einerseits die chemische Analyse über die Messung der kinetischen Energie von Elektronen, die eine Substanz unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen emittiert (XPS) und andererseits über die Ionenmassen (SIMS) erfolgte. Die Diffusionsprofile wurden von Herrn Dr. Oswald angefertigt.

3.3.4 Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften

Die supraleitenden Eigenschaften der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden sowohl mit induktiven als auch resistiven Messmethoden untersucht. Da, wie eingangs betrachtet (vgl. Kapitel 2.1.3), die supraleitenden Eigenschaften infolge von eingelagertem Wasser und aggressiven Medien degradieren, wurden die Proben zuvor mit einer Goldschicht versehen. Weiterhin dienten diese Schutzschichten zur besseren Kontaktierbarkeit bei resistiven Messungen.

Induktive T_c - und J_c -Bestimmung

Bei der Bestimmung der Sprungtemperatur (T_c) wird die Probe zwischen Primär- und Sekundärspule geklemmt. Die Primärspule ist an einem Frequenzgenerator angeschlossen, der eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 1 kHz bei einer Amplitude von 500 mV liefert. Ein an die Sekundärspule angeschlossener *Lock-in*-Verstärker registriert die induzierten Spannungen und misst die zwischen beiden Spulen auftretende Phasenverschiebung. Wird die Probe bei Unterschreiten der Sprungtemperatur supraleitend, schirmt sie das magnetische Wechselfeld ab, wodurch auch die induzierte Spannung

als Messsignal abnimmt. Zur Bestimmung der Übergangstemperatur werden die Temperaturen bei 10%, 50% und 90% des maximalen Spannungssignales bestimmt, wobei T_c^{90} die Sprungtemperatur und die Differenz aus $T_c^{90} - T_c^{10}$ die Übergangsbreite ΔT_c darstellt.

Die induktive J_c -Bestimmung wurde bei 77 K in einem Flüssig-Stickstoff-Reservoir durchgeführt. Hierfür wurde der *Cryoscan*-Messaufbau der Fa. Theva, bei dem sich Primär- und Sekundärspule in einem Messkopf befinden, verwendet. Das Messsignal ist die dritte harmonische Entwicklung der induzierten Spannung. Die Auswertung erfolgt über Vergleichsdaten, die an kalibrierten Messstegen aufgenommen wurden. Durch diese Messmethode lassen sich in kürzester Zeit Aussagen über die Homogenität der kritischen Stromdichte innerhalb großer Bandleiterareale treffen. Die induktive J_c -Bestimmung wurde während dieser Arbeit einerseits als Schnelltest für Überblicksinformationen genutzt, andererseits wurden lange Bandabschnitte hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften charakterisiert.

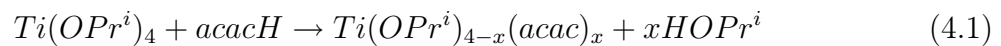
Resistive T_c - und J_c -Bestimmung

Für eine detaillierte Charakterisierung der Transporteigenschaften von supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, wurde das *PPMS* („*physical property measurement system*“) von Quantum Design verwendet. Da anlagenbedingt bei diesem Gerät ein maximaler Messstrom von 2 A zugelassen ist, war für die J_c -Bestimmung eine Strukturierung der Proben notwendig. Die Strukturierung fand mittels photolithographischer Prozesse statt, wobei für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die auf Einkristallen deponiert wurden, eine Maske mit 800 μm langen und 50 μm breiten Stegen verwendet wurde. Für die Messung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf Bandleitern betrug die Strukturbreite 500 μm , da hierdurch der Einfluss der Korngrenzen auf das $J_c(B)$ -Verhalten, aus Gründen der Statistik, hinreichend in die Messwerterfassung mit einbezogen wird [Hän05b]. Zudem kann hierdurch der Einfluss einzelner Großwinkelkorngrenzen, die das $J_c(B)$ -Verhalten innerhalb einer geringen Stegbreite zu stark beeinflussen, minimiert werden. Das Ätzen der Stege erfolgte mittels Ar^+ -Ionen. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit Presskontakten. Dabei wurde in der Vierpunktgeometrie gearbeitet. Das eingesetzte Messsystem erlaubte die Variation der Messtemperatur (2 K - 300 K), des äußeren Magnetfeldes (0 T - 9 T) und weiterhin die Messung der Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften mittels Rotation der Probe relativ zur Magnetfeldrichtung (0° - 360°).

4 Pufferschichten auf Basis von CaTiO_3 und SrTiO_3

4.1 Synthese und Eigenschaften chemischer Vorstufen

Die Synthese der CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Präkursoren erfolgte aus Mangel an kommerziell erhältlichen metallorganischen Verbindungen des Titan mit Hilfe des Chelatprozesses (vgl. hierzu Kap. 2.2.1). Der Zugang zur Synthese von biaxial texturierten CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten wurde über das Titan-Alkoxid, Ti-Isopropoxid ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) gefunden. Sr-Azetat ($\text{Sr}(\text{OOCCH}_3)_2$) sowie Calcium-3-hydroxy-3-methyl butyrat ($\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2$) (Chmb) wurden als weitere Kationenquellen verwendet. Acetylaceton wurde als Chelatbildner zur Verminderung der Hydrolyseempfindlichkeit eingesetzt. Nach Shih *et al.* [Shi93] werden die Isopropoxy-Gruppen des Ti-Isopropoxid teilweise durch die β -Diketongruppen ersetzt:



Hierbei wurden die mono- und bis- Derivate (mit $x = 1$ und 2) durch die Reaktion von Ti-Isopropoxid mit Acetylaceton in equimolaren und bimolaren Konzentrationsverhältnissen erfolgreich synthetisiert. Derivate mit tris- oder mehr Liganden werden jedoch nicht durch eine höhere Konzentration an Acetylaceton gebildet. Hierfür wird die sterische Hinderung der β -Diketone verantwortlich gemacht [Shi93]. Diese metallorganischen Verbindungen sind im Allgemeinen in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise kurzkettigen Alkoholen und organischen Säuren löslich. Zur Lösungssynthese wurde jeweils Propionsäure als Lösungsmittel verwendet.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der metallorganischen Ausgangsstoffe sowie der mit verschiedenen Chargen variierende Metallgehalt, machte die Bestimmung der exakten Kationenkonzentration mittels ICP-OES nötig (siehe Tab.4.1), um die Perowskite stö-

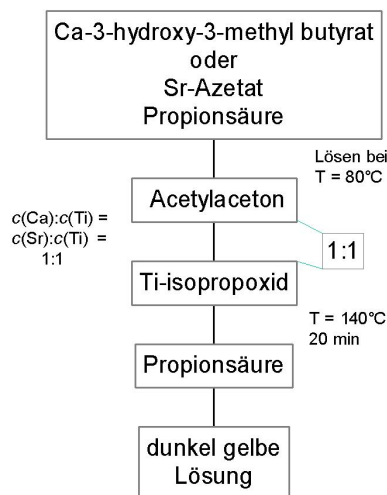
Tabelle 4.1: Metallgehalte der verwendeten metallorganischen Verbindungen

Substanz	theor. Metallgehalt [m%]	exp. Metallgehalt [m%]
Sr-Azetat	42,59	$41,16 \pm 0,37$
Chmb	14,08	$13,92 \pm 0,12$

chiometrisch herzustellen. Die theoretischen Metallgehalte beziehen sich auf die Ausgangssubstanzen ohne Kristallwasser. Für die meisten Beschichtungsversuche wurde mit einer Standardkonzentration von $c(\text{Me}^{4+}) = c(\text{Me}^{2+}) = 0,2 \text{ mol/l}$ gearbeitet.

• Synthese der Präkursorlösung

Das Verfahren zur Herstellung von CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Präkursorlösungen ist als Flussdiagramm in Abb. 4.1 dargestellt.


Abbildung 4.1: Synthese der Präkursorlösungen für SrTiO_3 und CaTiO_3 -Pufferschichten

Nach Dawley *et al.* [Daw02] wurde Nb dotiertes SrTiO_3 aus Alkoxiden hergestellt. Hierbei wurde Sr-Azetat in Tri-fluor-Essigsäure (TFA) bzw. Essigsäure gelöst und sowohl Nb-butoxid als auch verschiedene Ti-alkoxide hinzugegeben, deren Reaktivität durch Acetylaceton vermindert wurde. Die Einstellung der Konzentration erfolgte über Methanol als weiteres Lösungsmittel. Als Resultat wurden, nach erfolgter Beschichtung und Wärmebehandlung unter feuchter N_2 -3at% H_2 -Atmosphäre, biaxial texturierte, aber raue und poröse Schichten erhalten. Die Morphologie der Schichten könnte durch die hohe Konzentration an Wasser erklärt werden, das durch die Umsetzung der Alkoxide mit TFA oder Essigsäure entstanden ist. Hinweise hierfür sind in den Arbeiten von Schwartz *et al.* [Sch97a] zu finden, wonach die Porosität empfindlich von der Wasserkonzentration und ablaufenden Hydrolysereaktionen beeinflusst wird (vergleiche hierzu Kap.2.2.1). Eine zu hohe Wasserkonzentration in der Präkursorlösung wirkt sich weiterhin, wegen der verschiedenen Siedepunkte und Oberflächenspannung der sich in Suspension befindlichen Lösungsbestandteile, negativ auf die Trocknungseigenschaften der Schicht aus und verstärkt zudem ein polykristallines Schichtwachstum [Sch97a]. Von organischen Säuren ist bekannt, dass sie

in Gegenwart von Alkohol zu Ester und Wasser reagieren. Diese Reaktion kann als Gleichgewichtsbeziehung dargestellt werden, deren Gleichgewicht durch Energieeintrag oder durch Zugabe/Wegnahme eines der beteiligten Stoffe verschoben werden kann. Um die Wasserkonzentration möglichst gering zu halten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Propionsäure als Lösungsmittel verwendet und die Lösung erhitzt ($T = 140^{\circ}\text{C}$). Zur Herabsetzung der Hydrolyseempfindlichkeit wurde Azetylaceton als Chelatbildner im Verhältnis von 1 mol Acetylaceton pro mol Ti-Isopropoxid eingesetzt.

- **Eigenschaften der Präkursorlösung**

Viskosität

Für die Deposition von homogenen Schichten aus der metallorganischen Vorstufe sind einerseits die Benetzungsfähigkeit und das Verdampfungsverhalten des Lösungsmittels und andererseits die Viskosität ausschlaggebend. Eine eventuell auftretende Alterung der Präkursorlösung kann über die zeitliche Änderung der Viskosität nachgewiesen werden. Zudem kann die Veränderung der Präkursorlösung, was durch ein Verdunsten des Lösungsmittels erfolgt, überwacht werden und eine grobe Abschätzung der Präkursorschichtdicke in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit und Viskosität erfolgen. Für beide Präkursoren wurde die Viskosität in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration bestimmt (Abb.4.2). Erwartungsgemäß nimmt die Viskosität für beide Präkursoren mit steigender Lösungskonzentration zu. Dabei handelt es sich um einen nichtlinearen Zusammenhang. Die Viskositätszunahme erfolgt für die SrTiO_3 -Präkursorlösung im Vergleich zu der CaTiO_3 -Präkursorlösung stärker. Während die

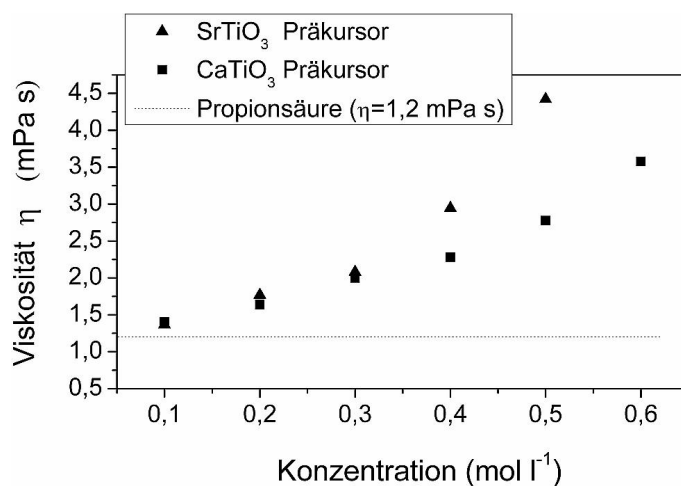


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Viskosität der Präkursorlösung des SrTiO_3 und CaTiO_3 von der Konzentration

Viskosität bis zu einer Konzentration von $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ für beide Lösungen annähernd gleich ist, steigt diese für höher konzentrierte SrTiO_3 -Präkursorlösungen stärker an. Dies könnte Resultat einer Chelatbildung sein, die durch den Essigsäurerest des Sr-Azetats bei höher konzentrierten Lösungen ausgelöst wird. Von Essigsäure ist bekannt, dass sie in Zusammenhang mit Me^+ -Alkoxiden Chelate bildet [Sch97a]. Für beide Präkursorlösungen wurde außerdem die Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerzeit bestimmt. Die Lagerung erfolgte in verschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur. Hierbei konnten keine Alterungseffekte beobachtet werden. Für die $0,3 \text{ M}$ Lösung betrug die Viskosität (η) der SrTiO_3 -Präkursorlösung nach einer Lagerzeit von 40 Tagen $\eta = 2,1 \pm 0,05 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, der Ausgangszustand lag bei $\eta = 2,07 \pm 0,05 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die Viskosität des CaTiO_3 -Präkursors wurde nach diesem Zeitraum zu $\eta = 2,08 \pm 0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bestimmt, der Startwert lag bei $\eta = 1,99 \pm 0,08 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Präkursoren, die auf Propionsäure basieren, ist mittels Sessile-Drop-Methode ein Benetzungswinkel $< 8^\circ$ ermittelt worden, womit eine sehr gute Benetzungsfähigkeit vorliegt [Kno05a]. Da die Lösungsmittelchemie dieses Präkursors den in dieser Arbeit verwendeten CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Vorstufenlösungen gleicht, sind hinsichtlich des Benetzungsverhaltens keine Unterschiede zu erwarten.

Thermische Zersetzung

Das Lösungsmittel der Präkursorlösungen wurde bei 95°C im Rotationsverdampfer unter Vakuum verdampft und ein gelbes Präkursorpulver erhalten. Das thermische Zersetzungsverhalten beider Präkursorpulver wurde mittels DSC und TGA untersucht. Hierdurch kann sowohl die notwendige Temperatur für die Phasenbildung des CaTiO_3 als auch des SrTiO_3 aus metallorganischer Vorstufe bestimmt werden. Anhand der DSC-Kurven wurden Temperaturen gewählt, nach denen die Zersetzungsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. Bei beiden Präkursorpulvern können vier stark ausgeprägte endotherme Reaktionen sowie eine exotherme beobachtet werden (vgl. DSC-Graphen in Abb.4.3). Da die mittels DSC gemessenen thermischen Reaktionen sehr gut mit den Peaks in den DTG-Kurven übereinstimmen, kann geschlussfolgert werden, dass sowohl die exotherme als auch endothermen Reaktionen mit dem Massenverlust verbunden sind. Die Peaktemperaturen (Maxima der DSC-Kurve) und die Endtemperaturen sowie die aus den TGA-Messungen erhaltenen Massenverluste sind in Tab.4.2 zusammengefasst. Die angegebenen Massenverluste beziehen sich auf die Endtemperatur der jeweiligen Zersetzungsstufe. Mittels TGA-Untersuchung wurde für das CaTiO_3 -Präkursorpulver ein Gesamtmassenverlust von

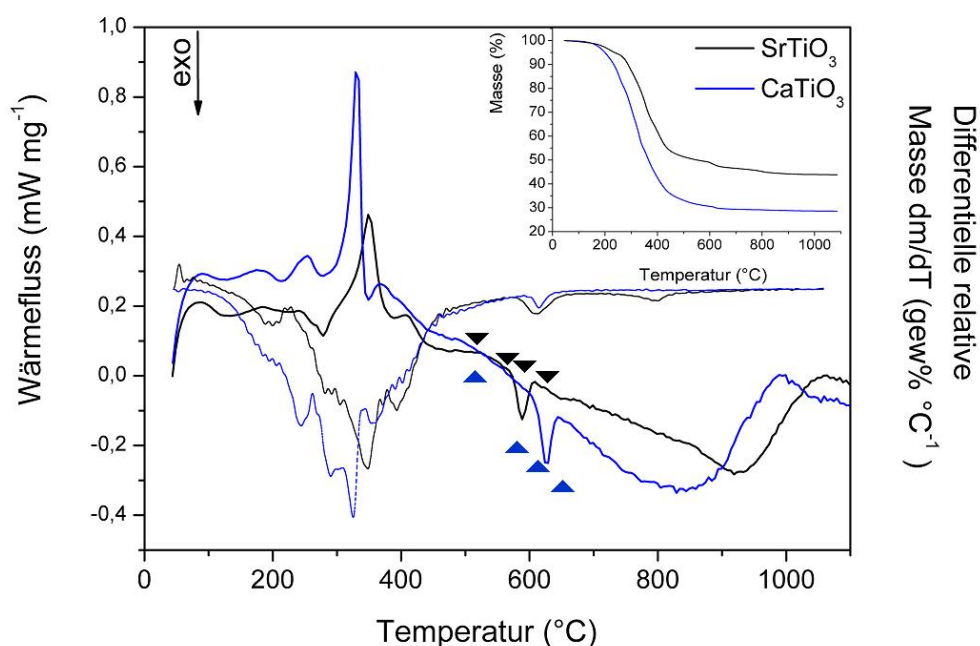


Abbildung 4.3: Thermische Analyse (DSC und TGA) des Präkursorpulvers zur SrTiO_3 und CaTiO_3 -Schichtsynthese. Das Teildigramm zeigt die TG-Kurven (TGA-Messung: Dr. Gruner)

Tabelle 4.2: Mittels DTG- und DSC-Analyse ermittelte Temperaturbereiche sowie korrespondierender Massenverlust der Zersetzungsprodukte von CaTiO_3 und SrTiO_3 -Präkursoren

Bereich	Peaktemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Masseverlust (%)
$\text{CaTiO}_3\text{-endo1}$	180	215	7,0
$\text{CaTiO}_3\text{-endo2}$	250	276	13,6
$\text{CaTiO}_3\text{-endo3}$	330	348	24,8
$\text{CaTiO}_3\text{-endo4}$	369	450	18,8
$\text{CaTiO}_3\text{-exo1}$	624	650	6,2
$\text{SrTiO}_3\text{-endo1}$	183	211	3,8
$\text{SrTiO}_3\text{-endo2}$	245	278	4,8
$\text{SrTiO}_3\text{-endo3}$	350	388	27,2
$\text{SrTiO}_3\text{-endo4}$	407	450	11,3
$\text{SrTiO}_3\text{-exo1}$	590	614	5,1

71,4 % und für das SrTiO_3 -Präkursorpulver von 54,3 % nach einer Temperaturbehandlung bis 1100°C beobachtet. Für die Zersetzung eines Gemisches aus Chmb bzw. Sr-Azetat und Ti-diisopropoxid bis-acetylacetonat wäre nach thermischer Zersetzung und erfolgter Phasenbildung ein Massenverlust von $\approx 77\%$ bzw. $\approx 65\%$ zu erwarten.

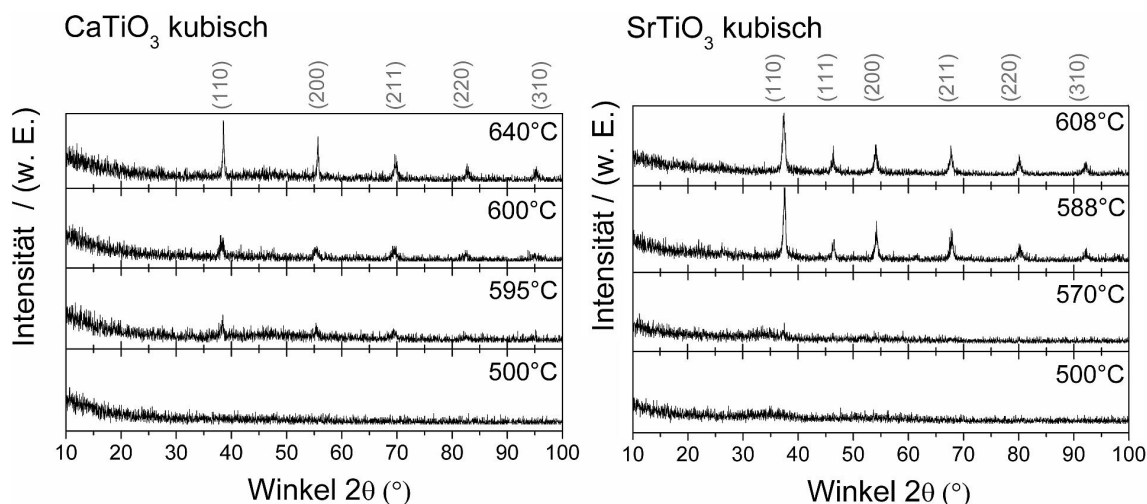


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramme: Phasenbildung des CaTiO_3 und SrTiO_3 in Abhängigkeit von der thermischen Zersetzung des Präkursorpulvers

Da sich der theoretische Massenverlust von den experimentell bestimmten deutlich unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Zusammensetzung des Präkursors von der Zusammensetzung der Edukte abweicht. Hierfür könnte beispielsweise die Bildung von Propionaten oder eine Vernetzung der organischen Liganden verantwortlich sein. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die synthetisierten oxidischen Pulver eine Restkonzentration an Kohlenstoffverbindungen aufweisen, die während der TGA-Messung, die unter Ar-Schutzgas durchgeführt wurde, nicht umgesetzt werden konnten. In Abbildung 4.4 sind die Röntgendiffraktogramme der Zersetzungsprodukte nach unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die XRD-Graphen zeigen bis zu einer Temperatur von 500°C keine Reflexe. Bei 595°C bzw. 570°C sind erstmals Reflexe zu beobachten, die dem CaTiO_3 mit kubischer Kristallstruktur bzw. dem SrTiO_3 zugeordnet werden können. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe zu, was mit voranschreitenden Kristallisationsprozessen erklärt werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass die exothermen Reaktionen (siehe DSC-Graphen in Abb. 4.3) mit der Bildung von CaTiO_3 und SrTiO_3 zusammenhängen. Eine genauere Untersuchung des Zersetzungsverhaltens der Präkursorpulver kann mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie oder durch massenspektroskopische Untersuchungen in Verbindung mit der thermischen Analyse geschehen. Diese Untersuchung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht angestrebt. Die notwendigen Parameter zur Phasenbildung, Kristallisation und zum Kristallwachstum aus metallorganischer Vorstufe sind mit Hilfe der thermischen Analyse hinreichend beschrieben. Der Temperaturbereich für eine beginnende Kristallisation von CaTiO_3 und SrTiO_3 aus der

metallorganischen Phase kann grob mit $T_{krist.}^{CaTiO_3} = 580-595^\circ\text{C}$ und $T_{krist.}^{SrTiO_3} = 550-570^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden.

4.2 Ni5at%W-Substrate

Neben den Eigenschaften der metallorganischen Vorstufen sind die Substrateigenschaften, wie Morphologie, Texturschärfe und Güte der Oberflächentextur Schlüsselfaktoren für ein epitaktisches Wachstum nachfolgender Schichten. Die Materialdatenblätter der evico GmbH bescheinigen den biaxial texturierten Ni5at%W-Substraten die in Tabelle 4.3 aufgeführten Eigenschaften.

Tabelle 4.3: Eigenschaften von biaxial texturierten Ni5at%W-Substraten der evico GmbH, die Bestimmung der Materialdaten erfolgte mittels AFM, EBSD und XRD

Morphologie	
Rauigkeit (5x5 μm)	$\approx 10 \text{ nm}$
Textur/Kornorientierungsverteilung	
Anteil der Würfeltextur $< 10^\circ$	$\geq 95 \%$
Anteil der Würfeltextur $< 15^\circ$	$\geq 99 \%$
Anteil der Korngrenzen $< 10^\circ$	$\geq 80 \%$
Anteil der Korngrenzen $< 15^\circ$	$\geq 90 \%$
FWHM-Werte (<i>in-plane</i>)	$< 7^\circ$

Abbildung 4.5 zeigt eine typische Orientierungskarte, die mittels Rückstreuelektro- nenbeugung an einem biaxial texturierten Ni5at%W-Substrat aufgezeichnet wurde. Der Farbcode repräsentiert verschiedene Orientierungsabweichungen von der idealen

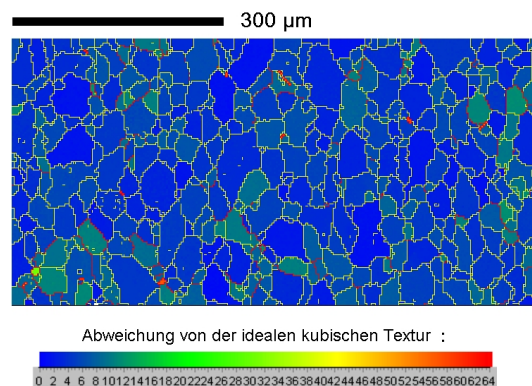


Abbildung 4.5: Kartographie der Orientierungsverteilung von Ni5at%W mittels EBSD

Würfellage. Aus der Orientierung benachbarter Körner kann der Korngrenzenwinkel berechnet werden. Unter Zugrundelegen der Orientierungsbeziehung von Korngrenzenetzwerken der Ni5at%W-Körner und mit Hilfe des Programms *Limiting Path Calculator* (LPC) von F. Schindler kann anhand dieser EBSD-Karten die theoretisch erreichbare kritische Stromdichte ($J_c^{th.}$) berechnet werden [Sch00]. Für die biaxial texturierten Ni5at%W-Substrate liegt $J_c^{th.}$ bei 30 - 50% der kritischen Stromdichte von auf Einkristallen deponierten YBCO-Schichten. An einkristallinen Schichten werden typische Werte von 4 - 5 MAcm^{-2} gemessen [Huh07, Hüh07].

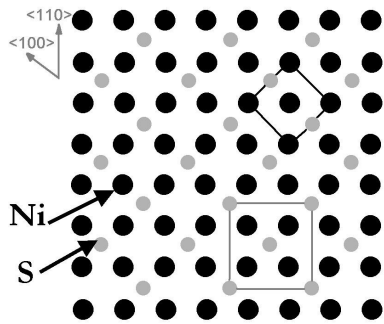


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Ni(001)-Oberfläche mit der S c(2x2)-Überstruktur nach Cantoni *et al.* [Can01]

Erheblichen Einfluss auf das epitaktische Schichtwachstum hat weiterhin die Oberflächenchemie der Substrate. Auf der Oberfläche von technischen, biaxial texturierten Ni-Substraten konnte von C. Cantoni *et al.* [Can01, Can02] eine Schwefel c(2x2)-Überstruktur nachgewiesen werden, die das epitaktische Wachstum von mittels PLD abgeschiedenen CeO_2 -, YSZ- und SrTiO_3 -Schichten begünstigt. Abbildung 4.6 zeigt schematisch eine Ni (001)-Oberfläche mit der S c(2x2)-Überstruktur in atomarer Auflösung. Die schwarzen Punkte repräsentieren Nickelatome, Schwefelatome werden durch graue Punkte dargestellt. Die eingezeichneten Quadrate markieren die Einheitszellen des Nickels und der Überstruktur. Die

Einstellung der S c(2x2)-Überstruktur erfolgt durch Temperaturbehandlung der Ni-Substrate unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas) bis 900°C , wobei aus dem Volumen des Materials diffundierender Schwefel an der Oberfläche als Monolage chemisorbiert wird. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer gezielten S c(2x2)-Überstruktureinstellung bei schwefelarmen Substraten über eine Begasung mit H_2S . Die geringe Schwefelkonzentration an der Oberfläche und der zweidimensionale Charakter des S c(2x2)-Gitters machen für dessen Charakterisierung oberflächensensitive Messmethoden nötig. Hierfür wurden zur Bestimmung der Oberflächenchemie die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und zur Strukturuntersuchung RHEED eingesetzt. Die Untersuchung erfolgte bei verschiedenen Temperaturen (RT- 800°C), wobei die Änderung der Oberflächenchemie einer texturierten Ni5at%W-Oberfläche mittels AES- und RHEED-Messungen in-situ überwacht wurde. Die Beugungsbilder in Abbildung 4.7 (RHEED-Analyse) zeigen von Raumtemperatur bis 200°C ein für amorphe Ober-

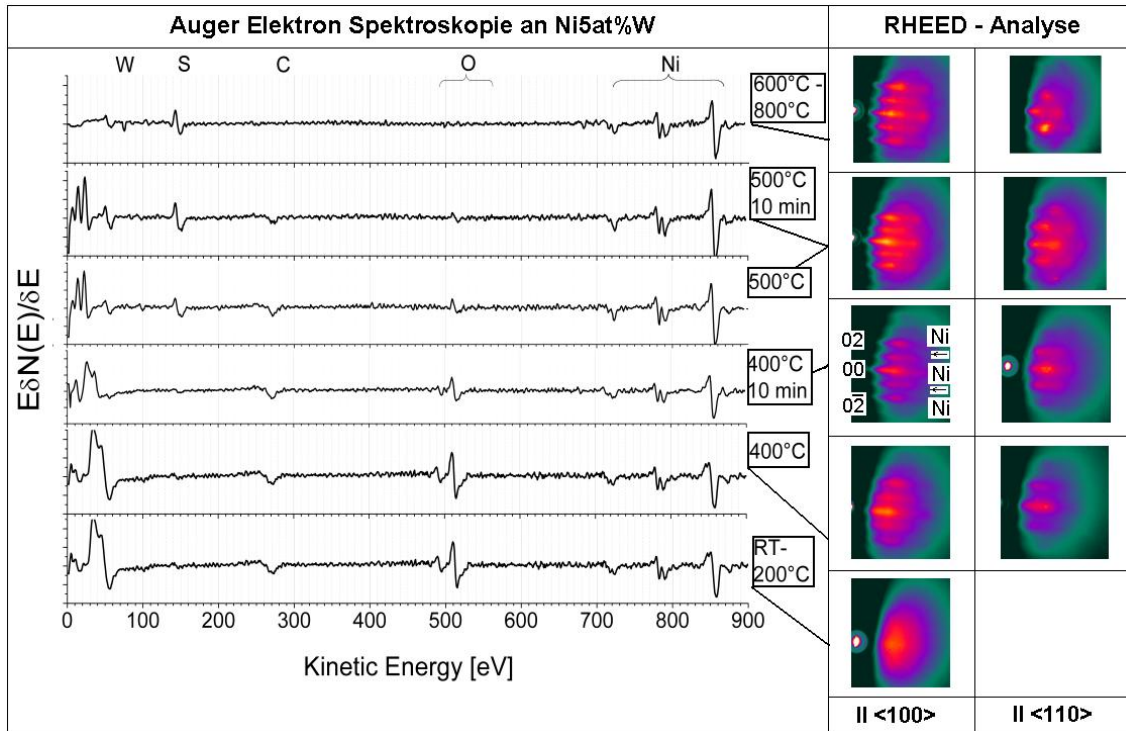


Abbildung 4.7: Oberflächenchemie von Ni5at%W-Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur

flächen typisches Beugungsbild. Dies kann mit einer erhöhten Konzentration von O und C in oberflächennahen Bereichen erklärt werden, was mittels AES nachgewiesen werden konnte. Hierfür ist eine Oberflächenkontamination durch chemisorbierte CH_x -Verbindungen, H_2O und eine partielle Bildung von NiO_x , und auch WO_3 , verantwortlich [Par02]. Mit steigender Temperatur nimmt die O- und C-Konzentration (Intensität der AES-Spektren) bis 600°C ab, während die Schwefelkonzentration ansteigt. Anhand der RHEED-Beugungsbilder ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur verwaschene Beugungsbilder klarer werden. Dies kann mit einem Oberflächenreinigungseffekt erklärt werden, bei dem aufgrund der Glühbehandlung unter Formiergas NiO_x und WO_3 reduziert und CH_x -Verbindungen abtransportiert werden. Der Nachweis für die Existenz der S c(2x2) ist in den RHEED-Beugungsbildern zu finden, wenn der einfallende Elektronenstrahl parallel zu der Ni-<100>-Richtung orientiert ist. Hierbei zeigt das RHEED-Beugungsbild der S c(2x2)-Überstruktur sogenannte *streaks*, die sich zwischen den Ni-Reflexen befinden. Bei einer Orientierung des Elektronenstrahls parallel zur Ni-<110>-Richtung überlappen die Beugungsbilder des Ni und des c(2x2)-Gitters, wodurch die S c(2x2) nicht mehr nachweisbar ist (siehe Abb. 4.6 und 4.7).

4.3 Phasenbildung und Wachstumseigenschaften der chemisch deponierten Schichtsysteme

4.3.1 Grundcharakteristika des CaTiO_3 / Ni-Systems

Das Schichtwachstum von CaTiO_3 auf Nickel wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Tauchbeschichtung der Ni5at%W-Substrate erfolgte in einer 0,15 M CaTiO_3 -Präkursorlösung, die Ziehgeschwindigkeit betrug $0,2 \text{ cm s}^{-1}$. Da aus prozesstechnischen Gründen bei einer kontinuierlichen Beschichtung und nachfolgender Glühbehandlung innerhalb einer Anlage mit sehr hohen Heizraten zu rechnen ist, wurden die Proben in einem vorgeheizten Ofen prozessiert. Hierdurch konnte eine mittlere Heizrate von ca. 60 K min^{-1} erreicht werden, was Werten entspricht, die während einer kontinuierlichen Beschichtung auftreten. Die Schichten wiesen nach erfolgter Wärmebehandlung eine Schichtdicke von $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ auf.

Phasenbildung und Wachstumseigenschaften

Die Röntgendiffraktogramme in Abb.4.8 wurden an CaTiO_3 | Ni5at%W-Schichtsystemen, die bei verschiedenen Temperaturen ($T = 500^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ in 100°C Schritten) synthetisiert wurden, aufgezeichnet. Die Auswertung der Beugungsreflexe erfolgte auf der Grundlage der kubischen Perowskitstruktur des CaTiO_3 . Abbildung 4.8

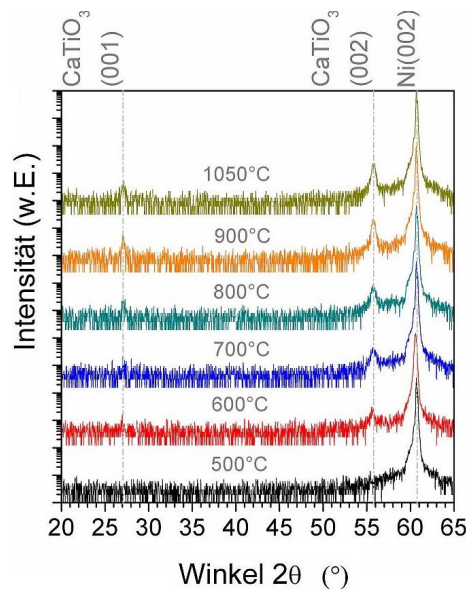


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramme von CaTiO_3 -Nukleationsschichten auf Ni5at%W, die bei unterschiedlichen Temperaturen geätzt wurden

zeigt neben den CaTiO_3 (00l)-Reflexen bei $2\theta = 27,11^\circ$ (001) und $2\theta = 55,68^\circ$ (002) einen weiteren deutlich ausgeprägten Reflex bei $2\theta = 60,77^\circ$ der dem (002)-Reflex des Ni zugeordnet werden kann. Während nach einer Temperaturbehandlung bei 500°C nur der CaTiO_3 (002)-Reflex nachzuweisen ist, erscheint zusätzlich ab 600°C der CaTiO_3 (001)-Reflex, dessen Intensität ca. 50% des CaTiO_3 (002)-Reflexes ausmacht. Mit zunehmender Temperatur kann eine Zunahme der Intensität der CaTiO_3 (00l)-Reflexe beobachtet werden, was mit der fortschreitenden Kristallisation der Schichten zusammenhängt. Anhand der Röntgendiffraktogramme sind keine anderen Orientierungen zu erkennen, was auf eine (00l)-Texturierung der CaTiO_3 -Schicht schließen lässt.

Textureigenschaften

Die Textur und der Einfluss der Glühtemperatur auf das epitaktische Wachstum wurden eingehend mit einem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Abbildung 4.9 zeigt typische Ni(111)- und CaTiO_3 (110)-Polfiguren, aus denen ersichtlich wird, dass das CaTiO_3 mit einer Epitaxierelation von $\text{CaTiO}_3(100)[001] \parallel \text{Ni}(100)[001]$ aufgewachsen ist und eine deutliche biaxiale Textur aufweist.

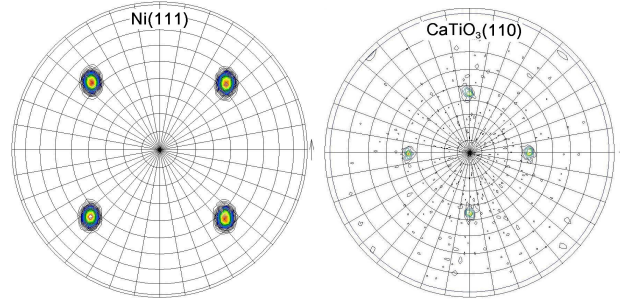


Abbildung 4.9: Typische Ni(111)- und CaTiO_3 (011)-Polfiguren gemessen am $\text{CaTiO}_3(100)[001] \parallel \text{Ni}(100)[001]$ -System

Die Halbwertsbreiten der Ni(111)- und CaTiO_3 (011)- ϕ -scans, die ein Maß für die Güte der *in-plane*-Orientierung sind, sind graphisch in Abbildung 4.10 gegenüber der Temperatur aufgetragen. Aus dem Teildiagramm, in dem die Differenz der Halbwertsbreiten $\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)} - \text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(011)}$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen ist wird ersichtlich, dass die *in-plane*-Orientierung des CaTiO_3 bei dessen Glühbehandlung unter höheren Temperaturen eine deutliche Verbesserung zeigt. Während die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)}$ für alle Temperaturen im Bereich von $6,0^\circ \pm 0,2^\circ$ liegt, sinkt diese für CaTiO_3 von $\text{FWHM}_{\text{CTO}(011)} = 7,5^\circ$ bei 600°C auf $6,2^\circ$ bei 1050°C

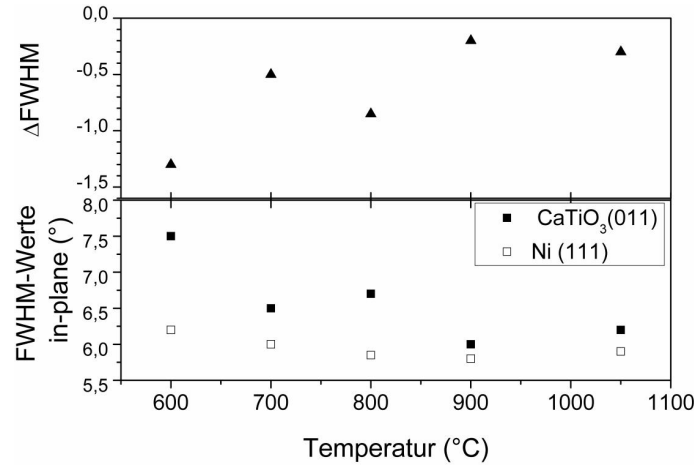


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der *in-plane*-Orientierung des CaTiO_3 auf Nickel von der Glühtemperatur: Darstellung der gemittelten Halbwertsbreiten FWHM und der Differenz $\text{FWHM}_{\text{Ni}(002)} - \text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(002)}$

ab. Im Bereich von 900°C - 1050°C beträgt der Unterschied zwischen der *in-plane*-Orientierung des Nickels und der des CaTiO_3 $\Delta\text{FWHM} = 0,25^\circ \pm 0,05^\circ$. Bei der Betrachtung der *out-of-plane*-Orientierung, die in Abbildung 4.11 über der Glühtemperatur aufgetragen ist, fällt auf, dass diese viel stärker dem Einfluss der Temperatur unterworfen ist. Während die gemittelte *out-of-plane*-Halbwertsbreite des CaTiO_3 bei 500°C im Bereich von $\text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(002)} = 11,7^\circ \pm 1,6^\circ$ liegt und damit um $\Delta\text{FWHM} = 4,85^\circ$ größer als die des Nickels ist, sinkt diese bereits ab 600°C unter den Wert von $\text{FWHM}_{\text{Ni}(002)}$. Mit höheren Glühtemperaturen bis 1050°C kann gegenüber dem Ni5at%W eine Verbesserung der *out-of-plane*-Orientierung bis zu $3,25^\circ$ verzeichnet werden. Nach einer Glühbehandlung im Temperaturbereich von 900°C - 1050°C liegt die mittlere *out-of-plane*-Orientierung des CaTiO_3 bei $\text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(002)} = 4,27^\circ \pm 0,03^\circ$. Bei der Betrachtung der Polfiguren in Abb. 4.9 fällt besonders in der Ni(111)-Polfigur eine deutliche Ellipsenform der (111)-Pole auf. Dies liegt in dem anisotropen Verformungsprozess der Ni5at%W-Substrate begründet, der sich auf die *out-of-plane*-Orientierung dahingehend auswirkt, dass die Halbwertsbreite in Walzrichtung größer ist, als quer dazu. Während für die Ni-Substrate dieser Unterschied ca. $3,6^\circ$ beträgt, wurde für CaTiO_3 eine Differenz von $1,6^\circ$ ermittelt. Insgesamt kann durch diese Ergebnisse auf eine sehr gute Texturierung der CaTiO_3 -Schichten geschlossen werden, wobei sich hinsichtlich der *out-of-plane*-Orientierung eine deutliche Texturverbesserung in Bezug auf das Nickel eingestellt hat. Eine mögliche Erklärung könnte in der geringen Korngröße solcher Schichten zu finden sein, die typischerweise im Bereich von 40 - 100 nm liegt und wodurch geringe Fehlorientierungen über Klein-

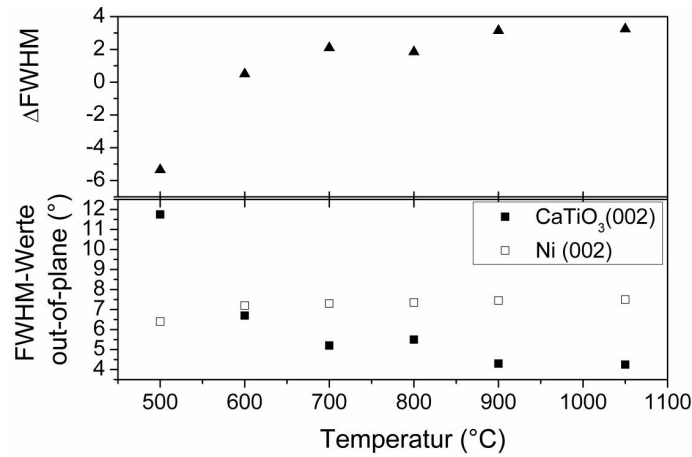


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der *out-of-plane*-Orientierung des CaTiO_3 auf Nickel von der Glühtemperatur: Darstellung der gemittelten Halbwertsbreiten FWHM und der Differenz $\text{FWHM}_{\text{Ni}(002)} - \text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(002)}$

winkelkorngrenzen abgebaut werden können. Weiterhin wäre ein Erklärungsansatz in der Kristallstruktur der Perowskite zu finden, die in der Lage sind Spannungen über eine Verschiebung des Zentralatoms, bzw. eine Anpassung der Gitterparameter abzubauen (siehe Kap.2.3). Aufgrund der Gitterfehlpassung von 7,85%, die die CaTiO_3 -Kristallstruktur zu der des Nickels aufweist, ist nicht davon auszugehen, dass ein weiterer Angleich der *in-plane*- bzw. eine Verbesserung der *out-of-plane*-Orientierung mit höheren Temperaturen erfolgt.

Die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gemittelte Texturinformation gibt Aufschluss über die Texturverteilung innerhalb des Probenvolumens. Um neben dieser Information Aussagen zur Oberflächentextur der Schicht treffen zu können, wurden RHEED-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt typische RHEED-Beugungsbilder einer CaTiO_3 -Schicht auf Ni5at%W, die bei 1000°C kristallisiert wurde. Die Schicht hat eine biaxial texturierte Oberfläche. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe der Simulation des Beugungsbildes einer fcc-Gitterzelle mit dem Gitterparameter $a = 3,85 \text{ \AA}$, da die Analysesoftware *Rheed-me* die Simulation komplizierter Kristallstrukturen, wie die der Perowskitstruktur, nicht erlaubt. Die RHEED-Analyse lässt aufgrund der Größe des Elektronenstrahls und der sich aufgrund des flachen Einfallswinkels auf der Substratoberfläche ergebenden Fläche (Beschreibung einer Ellipse) keine Aussagen über die lokale Texturverteilung zu. Weiterhin kann schon eine geringe Anzahl von oberflächennahen, texturierten Bereichen innerhalb einer amorphen Umgebung für derartige RHEED-Beugungsbilder ausreichen. Eine quantitative Aussage mit Hilfe einer Bildanalyse, in die das Verhältnis aus der Intensität der Punktreflexe zum Rauschen

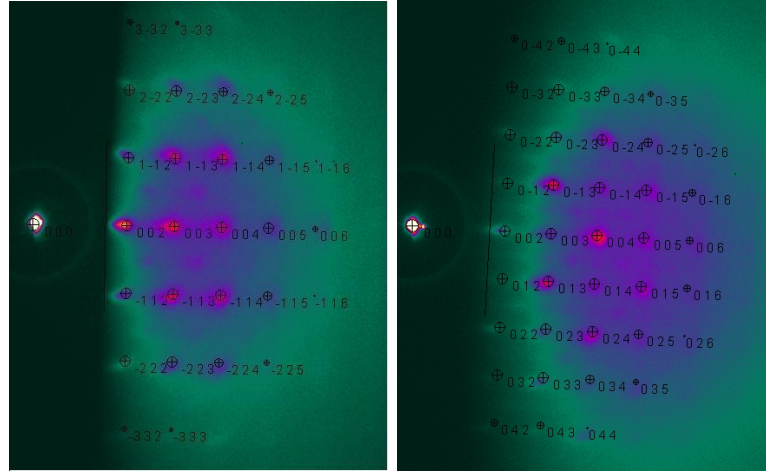


Abbildung 4.12: Charakteristische RHEED-Beugungsbilder entlang der $\langle 100 \rangle$ - (links) und $\langle 110 \rangle$ -Richtung (rechts) von CaTiO_3 auf Ni5at%W

(farbiger Hintergrund) eingeht, ist an dieser Stelle schwierig. Quantitative Aussagen über die Texturverteilung können mit Hilfe der EBSD-Analyse getroffen werden.

Anhand der DSC-Ergebnisse konnte bereits gezeigt werden, dass das CaTiO_3 innerhalb einer exothermen Reaktion gebildet wird und seine Kristallisation ohne Bildung weiterer kristalliner Zwischenphasen, wie beispielsweise Calciumcarbonat oder Titan-dioxid, abläuft. Eine partielle Ausscheidung der genannten Zwischenphasen hätte einerseits wegen der unterschiedlichen Kristallstrukturen und Gitterparameter eine statistische Orientierungsverteilung des CaTiO_3 zur Folge, andererseits wäre eine Textureinstellung nur über Diffusionsprozesse bzw. über epitaktisches Wachstum aus der kristallinen Phase möglich, was mit hohen Temperaturen und langen Glühzeiten verbunden ist (vgl. Kap. 2.2.2). Anhand dieser Ergebnisse und aufgrund der geringen Gitterfehlpassung zwischen CaTiO_3 und Ni (vgl. Kap 2.2.2) kann davon ausgegangen werden, dass der limitierende Faktor für ein biaxiales Wachstum des CaTiO_3 mit den Substrateigenschaften verbunden ist. Aus einer Arbeit von M. Paranthaman *et al.* [Par02] ist bekannt, dass die Oberflächenmodifikation des Ni-Substrats mit der $\text{S c}(2 \times 2)$ -Überstruktur ein verbessertes epitaktische Wachstum von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - und Gd_2O_3 -Schichten, die mit Hilfe des MOD-Prozesses hergestellt wurden, zur Folge hat. Für die hier betrachtete Nukleationsschicht wurde deshalb der Einfluss der Oberflächenchemie des biaxial texturierten Ni5at%W-Substrats auf das epitaktische Wachstum von CaTiO_3 -Schichten mittels EBSD untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die EBSD-Karten einer CaTiO_3 -Schicht, die auf einem unbehandelten Ni5at%W-Substrat deponiert wurde (4.13a) im Vergleich zu einer Schicht auf einem Ni5at%W-Substrat,

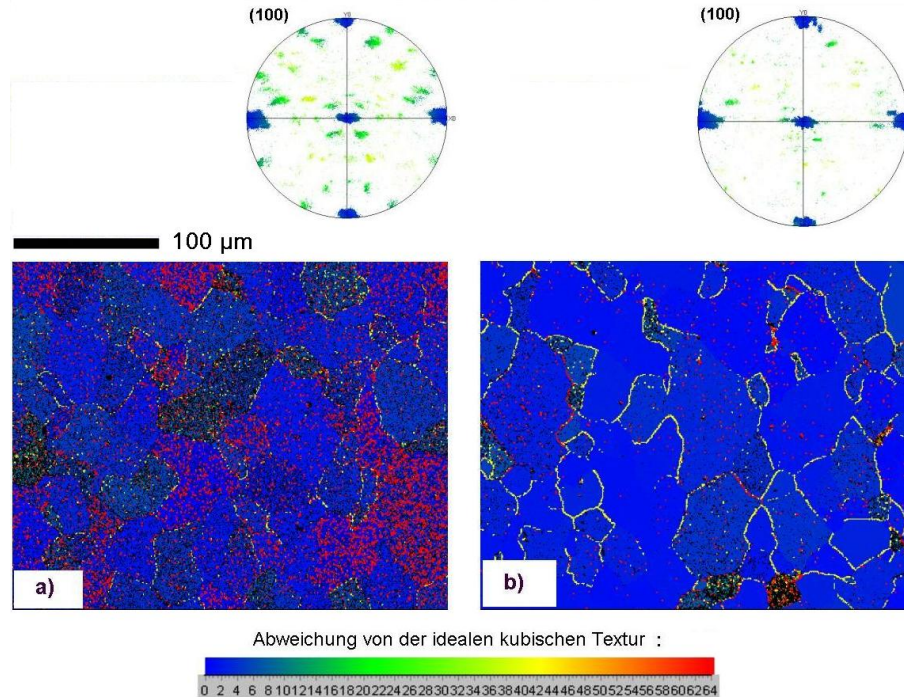


Abbildung 4.13: EBSD-Karten der Orientierungsverteilung der kubischen Textur von CaTiO_3 -Schichten auf $\text{Ni}_{5\text{at}\%}\text{W}$ -Substraten ohne (links) und mit Vorbehandlung (rechts)

das bei 800°C unter $\text{Ar}_{5\%}\text{H}_2$ für 30 min vorbehandelt wurde. In den Orientierungskarten sind für beide Proben die Korngrenzen des Ni-Substrates deutlich zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die Textur der CaTiO_3 -Schichten sehr gut der des Nickels folgt. Die CaTiO_3 -Schicht, die auf dem vorbehandelten Substrat deponiert wurde, zeigt zum überwiegenden Teil die Epitaxierelation von CaTiO_3 (001)[100] || Ni (001)[100] (blaue Bereiche). Vereinzelt ist neben den blauen Bereichen mit einer Fehlorientierung (Ψ) von $\Psi < 6^\circ$ ein geringer Anteil an grünen ($12^\circ < \Psi < 30^\circ$) und roten Bereichen ($\Psi > 60^\circ$) zu erkennen. Diese stark fehlorientierten Bereiche haben innerhalb der Bildauflösung der EBSD-Karten eine laterale Ausdehnung von einem Pixel, was einer Schrittweite von 100 nm während der EBSD-Messung und ungefähr der Korngröße des CaTiO_3 entspricht. Schwarze Gebiete sind Bereiche, in denen das Messsystem kein CaTiO_3 indizieren konnte. Hierfür können einerseits lokale Verspannungen des Kristallgitters, eine Stöchiometrieabweichung, amorphe Zonen oder eine Oberflächenkontamination verantwortlich sein. Der Vergleich beider EBSD-Karten zeigt jedoch für die CaTiO_3 -Schicht, die auf dem unbehandelten Substrat deponiert wurde, einen deutlich höheren Anteil an fehlorientierten Bereichen. Die Ergebnisse der EBSD-Messungen verdeutlichen, dass sich die Vorbehandlung der Substrate positiv

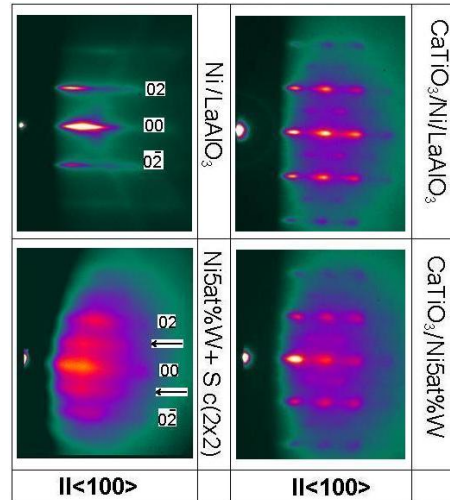


Abbildung 4.14: RHEED-Beugungsbilder der Oberflächentextur von CaTiO_3 -Schichten auf einem Ni5at%W-Substrat mit einer Oberflächenmodifikation durch die S c(2x2)-Überstruktur und einem Ni(300 nm)|LaAlO₃-Schichtsystem ohne Schwefelüberstruktur

auf das biaxiale Wachstum von CaTiO_3 -Schichten auswirkt. Dies kann jedoch nicht auf den primären Einfluss der S c(2x2)-Überstruktur (aus Kap. 4.2) zurückgeführt werden, da die Vorbehandlung zusätzlich, wie in Abb. 4.7 gezeigt wurde, die Reduktion von chemisorbierten Oberflächenverunreinigungen zu Folge hat. Um den Einfluss der S c(2x2)-Überstruktur auszuschließen, wurde deshalb ein LaAlO₃(100)[001]-Einkristall mit einer 300 nm dicken Ni-Schicht bedampft und mit CaTiO_3 beschichtet. Es ist davon auszugehen, dass die mittels thermischen Verdampfens deponierte Ni-Schicht frei von Schwefel ist und hiernach keine Überstrukturbildung stattfindet. Abbildung 4.14 zeigt RHEED-Beugungsbilder, die an einer einkristallinen Ni-Oberfläche und einem Ni5at%W-Substrat aufgezeichnet wurden, im Vergleich. Beide RHEED-Beugungsbilder zeigen Reflexe, die dem Nickel zugeordnet werden können, wobei die für die S c(2x2)-Überstruktur typischen Zwischenreflexe in der Aufnahme parallel zur <100>-Richtung nur auf dem Ni5at%W-Substrat nachzuweisen sind. Die RHEED-Beugungsbilder der CaTiO_3 -Schichten sind hingegen nahezu identisch. Als Unterschied in den Beugungsbildern fällt auf, dass diese für auf dem Einkristall deponierte Schichten deutlich langgestreckt sind, während auf Ni5at%W-Substraten isotrope Beugungsreflexe beobachtet werden. Dies ist ein deutliches Zeichen für eine unterschiedliche Rauigkeit, die mit der Wahl des Substrats zusammenhängt (vgl. Kap. 3.3.1). Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die S c(2x2)-Überstruktur keinen Einfluss auf das epitaktische Wachstum von CaTiO_3 auf biaxial

texturierten Ni5at%W-Substraten hat. Dies steht im Gegensatz zu Veröffentlichungen von Cantoni *et al.* [Can02, Can03], wonach ein texturiertes Wachstum auf biaxial texturierten technischen Ni-Substraten sowohl für Oxidschichten mit dem NaCl- oder Pyrochlor-Gittertyp als auch der Perowskitstruktur an die $SrTiO_3(2 \times 2)$ -Überstruktur gebunden ist. Vielmehr ist bei der Beschichtung der ersten Pufferschicht auf eine chemisch reine Oberfläche zu achten, die mit Hilfe einer Wärmebehandlung bei 800°C unter reduzierender Atmosphäre und einer Glühdauer von 30 min eingestellt werden kann.

4.3.2 Grundcharakteristika des $SrTiO_3$ / $CaTiO_3$ -Systems

Für $SrTiO_3$ -Pufferschichten wurde der Einfluss der Glühtemperatur auf das epitaktische Schichtwachstum auf $CaTiO_3(100)[001] \parallel Ni5at\%W(100)[001]$ -Substraten untersucht. Hierfür wurden röntgenographische Untersuchungen in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt und zusätzlich ein Vierkreisdiffraktometer zur Untersuchung der Texturausbildung eingesetzt. Die chemisch deponierte $CaTiO_3$ -Nukleationsschicht wies eine Schichtdicke von 40 nm auf und wurde bei 1050°C wärmebehandelt. Da die Textur und die Rauigkeit der Ni5at%W-Substrate variieren, wurde zusätzlich mit $CaTiO_3|Ni|LaAlO_3$ -Substraten gearbeitet, da hierdurch diese Einflüsse minimiert werden. Für die Deposition der Schichten wurde eine 0,2 M $SrTiO_3$ -Präkursorlösung eingesetzt. Die Deposition der $SrTiO_3$ -Schicht erfolgt auf den zuvor mit $CaTiO_3$ beschichteten Ni5at%W-Substraten bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,2 cm s⁻¹.

Wachstumseigenschaften und Oberflächenmorphologie

Die Ergebnisse der $\theta - 2\theta$ -Messungen sind in Abbildung 4.15 dargestellt, wobei das durch Integration der (002)-Reflexe erhaltene Flächenintensitätsverhältnis von $SrTiO_3$ zu den (002)-Reflexen der jeweiligen Schicht des Substrataufbaus in Abhängigkeit von der Glühtemperatur dargestellt werden. Es ist zu erkennen, dass das Flächenintensitätsverhältnis (Ξ) von $\frac{SrTiO_3(002)}{CaTiO_3(002)}$ im Temperaturbereich von 500°C - 900°C bei $\Xi_{\frac{SrTiO_3}{CaTiO_3}} = 1 - 1,4$ liegt, während bei 1050°C das Verhältnis einen Wert von 1,85 annimmt (Abb.4.15 links). Da $\Xi_{\frac{SrTiO_3}{Ni}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur einen ähnlichen Verlauf zeigt und $\Xi_{\frac{CaTiO_3}{Ni}}$ über den ganzen Temperaturbereich Werte von $0,015 \pm 4,7 \cdot 10^{-3}$ einnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass der Anstieg von $\Xi_{\frac{SrTiO_3}{CaTiO_3}}$ mit Kristallisations- und Kristallwachstumsprozessen des $SrTiO_3$ zusammenhängt. Bei 800°C ist ein vergleichsweise geringer Wert für Ξ zu sehen. Hierfür ist die Textur des $CaTiO_3$ -beschichteten Ni5at%W-Substrats verantwortlich, da bei allen

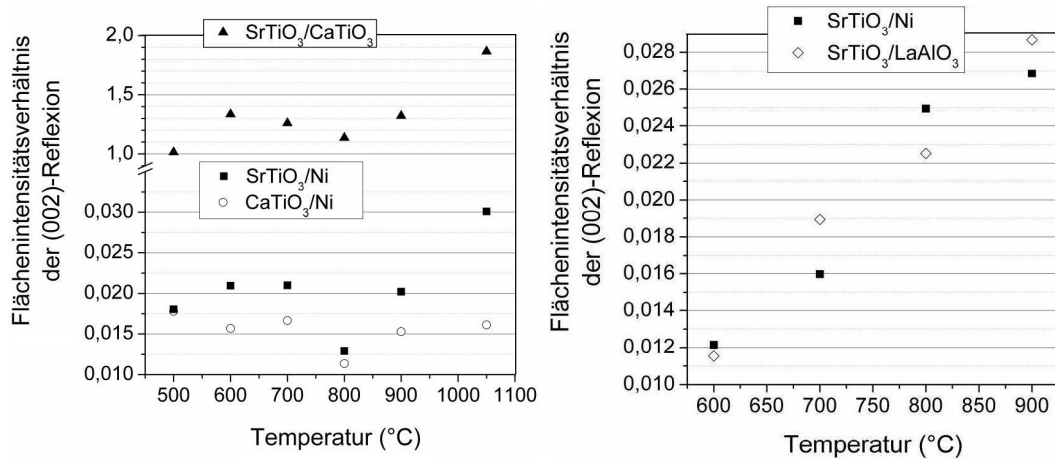


Abbildung 4.15: Flächenintensitätsverhältnis der (002)-Reflexe von SrTiO_3 -Schichten und von dem $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}$ - (links) bzw. $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}|\text{LaAlO}_3$ -Schichtsystem (rechts) nach Glühung bei verschiedenen Temperaturen (500°C - 1050°C)

drei Verhältnissen ein ähnlicher Verlauf zu beobachten ist. In Abbildung 4.15 (rechts) ist das Flächenintensitätsverhältnis der (002)-Reflexe von SrTiO_3 -Schichten, die auf $\text{LaAlO}_3(100)[001]$ -Einkristallen mit dem Schichtaufbau $\text{CaTiO}_3^{(40\text{nm})}|\text{Ni}^{(300\text{nm})}|\text{LaAlO}_3$ deponiert wurden, in Abhängigkeit von der Glühungstemperatur dargestellt. Der Verlauf der Flächenintensitätsverhältnisse zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl für $\Xi_{\frac{\text{SrTiO}_3}{\text{Ni}}}$ als auch für $\Xi_{\frac{\text{SrTiO}_3}{\text{LaAlO}_3}}$ einen linearen Anstieg.

Dieses Ergebnis verdeutlicht einerseits, dass das epitaktische Wachstum von SrTiO_3 -Schichten aus der chemischen Vorstufe stark mit den Textureigenschaften des Substrats korreliert, andererseits konnte gezeigt werden, dass eine zunehmende Glühungstemperatur zu einer höheren Kristallinität führt. Eine hoch gewählte Glühungstemperatur wirkt sich zudem auf das Kornwachstum aus. In Abbildung 4.16 sind hierzu die Halbwertsbreiten ($\text{FWHM}_{2\theta}$ -Werte) der $\text{SrTiO}_3(002)$ -Reflexe über der Temperatur darge-

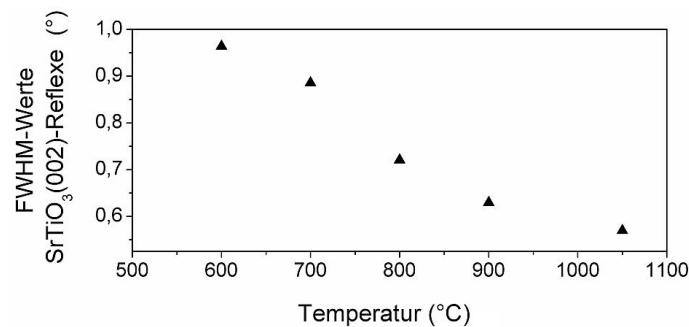


Abbildung 4.16: FWHM - Werte des SrTiO_3 -(002)-Reflexes nach Glühbehandlung bei verschiedenen Temperaturen (600°C - 1050°C)

stellt. Nach der Scherrer-Gleichung zur Abschätzung der minimalen Korngröße innerhalb einer Pulverschüttung ist diese indirekt proportional zur Halbwertsbreite. Da die Scherrer-Gleichung nur für sehr große Halbwertsbreiten (d.h. kleine Korngrößen) sinnvolle Werte ausgibt, konnte diese hier nicht verwendet werden. Dennoch korreliert ein Anstieg der Glühtemperatur mit einer geringeren Halbwertsbreite, was eindeutig einem thermisch induzierten Kornwachstum zuzuschreiben ist. Die Halbwertsbreite des $\text{SrTiO}_3(002)$ -Reflexes beträgt nach einer Temperaturbehandlung bei 600°C $\text{FWHM}_{(2\theta)} = 0,96^\circ$ und nimmt bei 1050°C einen Wert von $\text{FWHM}_{(2\theta)} = 0,56^\circ$ an. Dies entspricht einer Korngröße von ca. 20 nm - 30 nm für die Proben, die bei 500°C - 700°C geglüht wurden. Bei 800°C wurde mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie eine Korngröße von ca. 50 nm - 60 nm ermittelt. Oberhalb von 900°C bis 1050°C kann eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachtet werden, wobei sich rund geformte Körner (Draufsicht) zu plattenförmigen, inselartigen Körnern formieren. Die Größe dieser Körner wird auf > 100 nm abgeschätzt (siehe AFM-Aufnahmen in Abb.4.17). Die steigende Temperatur und die Korngröße korrelieren weiterhin mit ansteigenden Rauigkeitswerten. Die *Rms*-Werte entwickeln sich von $0,50 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ bei 600°C - 700°C zu $0,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ bei 700°C - 900°C und erreichen bei 1050°C einen Wert von $2,8 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Da die Messwerte der $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ - und der $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ -Scans sehr gut übereinstimmen, kann von einer homogenen Schicht ausgegangen werden. Die AFM-Bilder zeigen im allgemeinen dichte und rissfreie SrTiO_3 -Schichten mit einer homogenen Korngrößenverteilung.

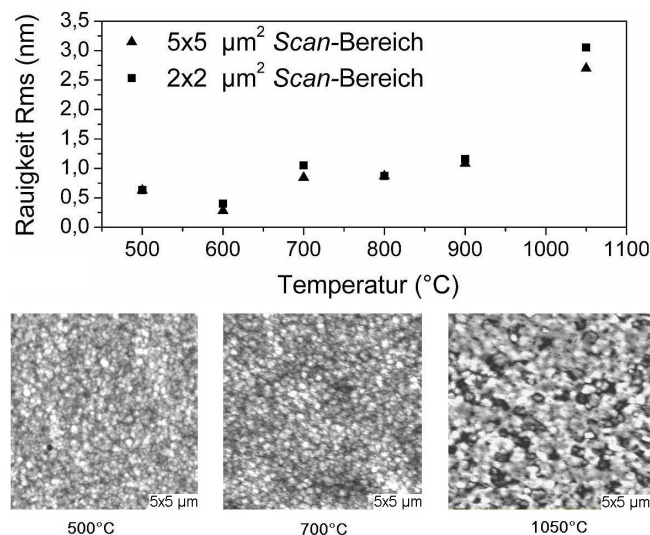


Abbildung 4.17: Entwicklung der Oberflächenmorphologie von SrTiO_3 -Schichten auf $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}|\text{LaAlO}_3$ -Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur

Schichtdicke des $\text{CaTiO}_3|\text{SrTiO}_3$ -Pufferschichtsystems

Für die Schichtdickenmessung wurde eine Schichtarchitektur verwendet, bei der die Einzelschichten jeweils bei 1050°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ wärmebehandelt wurden.

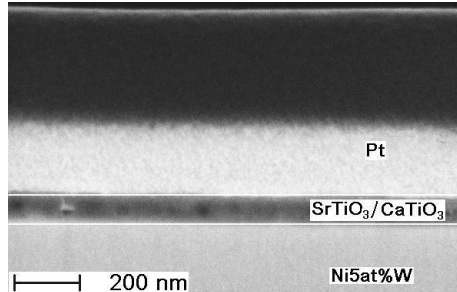


Abbildung 4.18: REM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts an einem $\text{CaTiO}_3|\text{SrTiO}_3$ -Schichtsystem auf $\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$

Riegel glatt. Im Schichtvolumen sind Poren mit einer Größe von $10\text{ nm} - 20\text{ nm}$ zu erkennen.

Die Schichtdicke wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels FIB-Querschnittspräparation, die von T. Thersleff durchgeführt wurde, ermittelt (Kap.3.3.2). In Abb. 4.18 ist die REM-Aufnahme eines $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Querschnitts zu sehen. Die Schichtdickenmessung ergab eine Schichtdicke von $d = 90\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$. Die Einzelschichten konnten mit dieser Messmethode nicht aufgelöst werden, da es sich hier um ein Sekundärelektronenbild handelt. Die Schichten erscheinen im Bereich der Grenzflächen zum $\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ - Substrat und zum Pt-Riegel glatt. Im Schichtvolumen sind Poren mit einer Größe von $10\text{ nm} - 20\text{ nm}$ zu erkennen.

Textureigenschaften

Vergleichbar zu den CaTiO_3 -Schichten wurde der Einfluss der Glüh Temperatur auf das epitaktische Schichtwachstum von SrTiO_3 -Pufferschichten auf $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -

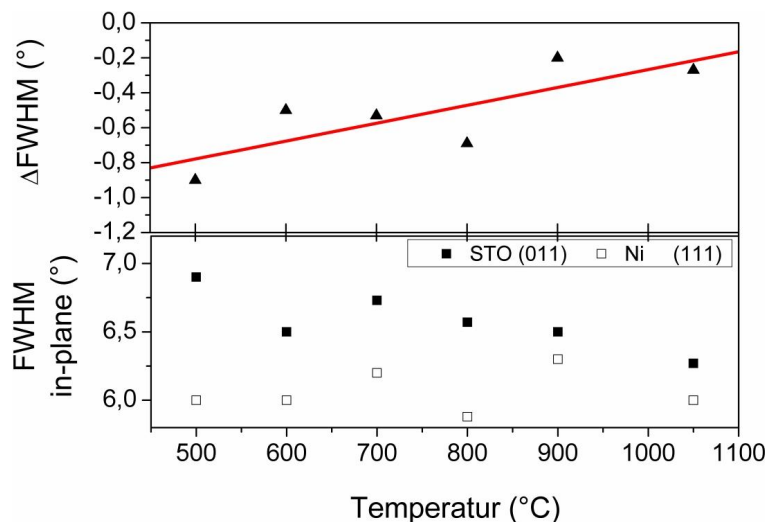


Abbildung 4.19: Abhängigkeit der *in-plane*-Orientierung des SrTiO_3 von der Glüh Temperatur

Substraten mittels Vierkreisdiffraktometer untersucht. Während die aus dem *phi-scan* gemittelten Messwerte für die *in-plane*-Orientierung (in Abb.4.19) von Nickel bei $\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)} = 6,1^\circ \pm 0,2^\circ$ liegen, zeigt diese für SrTiO_3 mit $\text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(011)} = 6,9^\circ$ bei 500°C und $\text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(011)} = 6,2^\circ$ bei 1050°C eine temperaturbedingte Verbesserung der *in-plane*-Orientierung. Zur Verdeutlichung der Texturentwicklung ist im oberen Teildigramm die Differenz der *in-plane*-Halbwertsbreiten $\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)} - \text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(011)}$ gegenüber der Temperatur aufgetragen. Hier kann bei 500°C ein Orientierungsunterschied von $\Delta\text{FWHM} = -0,9^\circ$ festgestellt werden. Im Bereich von 600°C - 800°C beträgt $\Delta\text{FWHM} = -0,57^\circ \pm 0,1^\circ$ und steigt ab $T = 900^\circ\text{C}$ auf $\Delta\text{FWHM} = -0,23^\circ \pm 0,04^\circ$. Ein Vergleich der FWHM-Werte des SrTiO_3 mit denen des CaTiO_3 (Abb. 4.10) zeigt, dass beide Schichtsysteme bei einer Temperaturbehandlung ab 900°C die gleiche *in-plane*-Orientierung aufweisen.

Die *out-of-plane*-Orientierung der SrTiO_3 -Schichten liegt im Temperaturbereich 500°C - 900°C bei $\text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(002)} = 4,0^\circ \pm 0,1^\circ$, was der *out-of-plane*-Orientierung des bei 1050°C prozessierten CaTiO_3 entspricht. Bei einer Temperaturerhöhung auf 1050°C tritt eine Verbesserung bis zu $\text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(002)} = 3,34^\circ$ auf. Die unterschiedlichen Wachstumseigenschaften der CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten können auf die verschiedenen Gitterfehlpassungen zurückgeführt werden. Während bei dem CaTiO_3 |Ni-Schichtsystem eine Fehlpassung von 7,85% vorliegt, ist die für das SrTiO_3 | CaTiO_3 -Schichtsystem mit 0,5% relativ gering. Eine weitere Möglichkeit für ein verbessertes texturiertes Schichtwachstum kann in den Materialeigenschaften begründet liegen, da

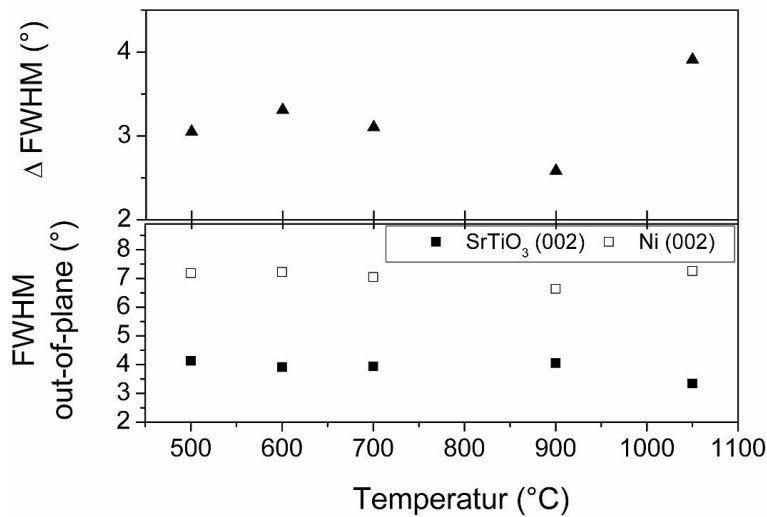


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der *out-of-plane*-Orientierung des SrTiO_3 von der Glühtemperatur

CaTiO_3 mit SrTiO_3 eine durchgehende Mischbarkeit aufweist. Hierdurch können lokal auftretende Spannungen durch Interdiffusion der Kationen abgebaut werden und somit eine verbesserte Orientierung auftreten.

Eine von dem Ni5at%W-Substrat verschiedene *in-plane*- oder auch *out-of-plane*-Orientierung sollte sich weiterhin auf die Konfiguration des Korngrenzennetzwerks niederschlagen. In Abbildung 4.21 sind hierzu EBSD-Karten dargestellt, die an einem Ni5at%W-Substrat, einer nachfolgend deponierten CaTiO_3 - und einer darauffolgenden SrTiO_3 -Schicht aufgenommen wurden. Zur Orientierung wurde das Nickelsubstrat mittels Vickers-Pyramide gekennzeichnet. Hierfür wurden zwei Reihen -bestehend aus drei und fünf Vickers-Eindrücken- mit einem Abstand von $50\ \mu\text{m}$ in die Oberfläche des Ni5at%W-Substrates geprägt. Die Eindrücke weisen ebenfalls einen Abstand von $50\ \mu\text{m}$ zum nächsten Nachbarn auf. Die EBSD-Karte des Nickels (a) zeigt deutlich durch Korngrenzen separierte Körner mit einem mittleren Korndurchmesser von ca.

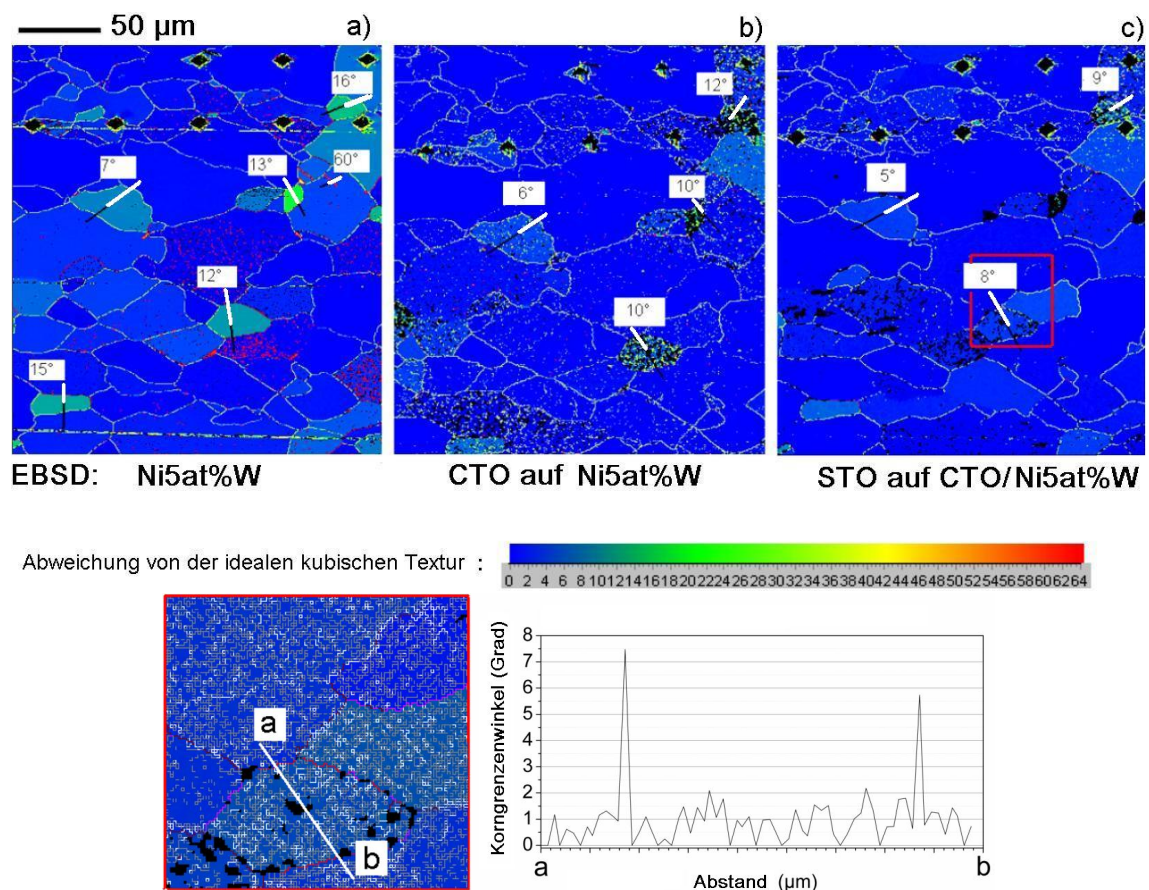


Abbildung 4.21: EBSD Analyse an (a) Ni5at%W, (b) deponierter CaTiO_3 -Schicht, (c) nachfolgender SrTiO_3 -Schicht und Darstellung der Korngrenzen des SrTiO_3 innerhalb eines Ni-Korns

50 μm . Der blaue Farbcode steht für eine Abweichung von der idealen kubischen Textur von $< 5^\circ$. Grüne Bereiche symbolisieren eine Abweichung von 8° - 16° und rote $> 60^\circ$. Die schwarzen Regionen konnten von dem Messsystem nicht indiziert werden. Die überwiegende Anzahl der Körner hat zu 72 % eine Misorientierung von $< 5^\circ$ bezüglich der idealen Würfellage. 8° - 16° (grün) misorientierte Körner treten zu 27 % auf, wobei $> 60^\circ$ (rot) fehlorientierte Körner mit 1 % die Minderheit einnehmen. Wenn nicht die Substratnormale, sondern die Normale des Nachbarkorns als Referenz herangezogen wird, weisen einige Körner eine Fehlorientierung von $> 10^\circ$ zueinander auf. Der Vergleich der EBSD-Karte des Ni5at%W mit der Orientierungsverteilung der CaTiO_3 - (in Abb. 4.21(b)) und der SrTiO_3 -Schicht (aus Abb. 4.21(c)) zeigt, dass kleine Nickelkörner mit einer Fehlorientierung $> 60^\circ$ (Körner in Zwillingbeziehung rot markiert) teilweise überwachsen werden. In diesen Gebieten folgt die Textur der Pufferschichten der Orientierung der umgebenden CaTiO_3 - bzw. SrTiO_3 -Körner. Ni5at%W-Körner, mit einer Fehlorientierung von 10° - 16° zueinander, werden durch die CaTiO_3 -Schicht nur teilweise überwachsen, wobei die nachfolgende SrTiO_3 -Schicht eine höhere Indizierungsrate (weniger schwarze Bereiche) aufweist. Hieraus wird ersichtlich, dass durch die Multilagenbeschichtung kleinere schlecht oder untexturierte Bereiche überwachsen werden können. Weiterhin ist in Abb. 4.21 zu sehen, dass die Korngrenzenwinkel, die durch das Ni5at%W-Substrat vorgegeben sind, durch nachfolgende CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten minimiert werden. Beginnend bei einem Ni5at%W-Korn, das zu seinem Nachbarkorn eine Fehlorientierung von 12° aufweist, zeigt das CaTiO_3 in diesem Bereich eine Fehlorientierung von 10° und das nachfolgende SrTiO_3 8° . Eine Multilagenbeschichtung führt demnach zu verbesserten Eigenschaften bezüglich der Oberflächentextur. Eine mögliche Erklärung für die Wachstumseigenschaften sind in der vergleichsweise geringen Korngröße des CaTiO_3 und des SrTiO_3 zu finden. Die Körner der SrTiO_3 -Pufferschicht sind durch Korngrenzen mit einem Korngrenzenwinkel von $0,5^\circ$ - 2° voneinander getrennt (Abb. 4.21 unten). Die geringe Korngröße der Perowskitschichten bewirkt, dass die Fehlorientierung der Ni5at%W-Körner zueinander innerhalb des Nickels durch den Einbau von Kleinwinkelkorngrenzen abgebaut werden kann. Hierdurch wird die Neubildung des missorientierten Nickels zu einer besser orientierten SrTiO_3 -Pufferschicht möglich. Die EBSD-Karten zeigen weiterhin, dass aufgrund dieses Effektes eine teilweise Auslöschung der Korngrenzen $< 5^\circ$ aufgrund des epitaktisch gewachsenen $\text{CaTiO}_3|\text{SrTiO}_3$ -Schichtsystems erfolgt (siehe hierzu die Korngrößenverteilung in Abb. 4.21(a) bis Abb. 4.21(c)).

4.4 Dickschichtsysteme

Die Gesamtschichtdicke der bisher betrachteten Pufferarchitektur betrug ca. $90 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, wobei die der CaTiO_3 -Nukleationsschicht $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ausmachte. Aus den Arbeiten von Dawley *et. al* [Daw02] ist bekannt, dass bei einer Temperatur von 800°C unter sauerstoffreicher Atmosphäre eine Mindestdicke der SrTiO_3 -Pufferschicht von 120 nm nötig ist, um eine effektive Barrierewirkung gegen Sauerstoffdiffusion zu gewährleisten. Die Mindestschichtdicke kann durch Dotieren mit Ca oder Nb auf unter 100 nm reduziert werden. Neben der Schichtdicke wird weiterhin eine poren- und rissfreie Pufferschicht gefordert, die den Prozesstemperaturen und der Chemie während des TFA-YBCO-Prozesses standhält. Die Synthese der TFA-YBCO-Schicht erfolgt bei 780°C unter aggressiver Atmosphäre, bestehend aus einem Gemisch aus Sauerstoff und HF (in Stickstoff) und erfordert lange Prozesszeiten ($> 8 \text{ h}$). Unter diesen Bedingungen wird ein Nd-dotiertes SrTiO_3 mit einer Schichtdicke von $d \geq 300 \text{ nm}$ als effektiver Puffer eingesetzt und hiermit die Sauerstoff- und Nickeldiffusion in die YBCO-Schicht verhindert.

Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Arten, um die Schichtdicke von Oxidschichten, die über eine metallorganische Vorstufe deponiert werden, zu erhöhen. Dies kann über die Viskositätserhöhung mittels erhöhter Metallionenkonzentration bzw. durch Additive in der Präkursorlösung, durch eine höhere Ziehgeschwindigkeit oder durch eine Multilagenbeschichtung erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verschiedenen Möglichkeiten, die Schichtdicke der Pufferschicht zu erhöhen, untersucht. Hierbei lag das Augenmerk auf der Synthese von poren- und rissfreien Schichten und der Herstellung verschiedener Pufferschichtarchitekturen.

4.4.1 Das SrTiO_3 / CaTiO_3 / Ni5at%W-System

Nach Gleichung 3.1 verhält sich die durch Tauchbeschichtung erzielte Schichtdicke proportional zu der Ziehgeschwindigkeit und auch zur Viskosität der Lösung. In Hinblick auf die Übertragung auf einen kontinuierlichen Prozess würde sich eine hohe Ziehgeschwindigkeit bei einer vorgegebenen Aufenthaltszeit innerhalb der Glühzonen auf die Länge des Ofens und somit auf die Anlagenkosten auswirken. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss der Viskosität der Vorstufenlösung auf die Schichtdicke und die Oberflächenmorphologie der synthetisierten Perowskitschichten untersucht. Hierfür wurde jeweils eine $0,2 \text{ M}$ und eine $0,4 \text{ M}$ Lösung der chemischen Vorstufen des CaTiO_3 und SrTiO_3 bereitgestellt. Die Deposition der CaTiO_3 -Schichten erfolgte

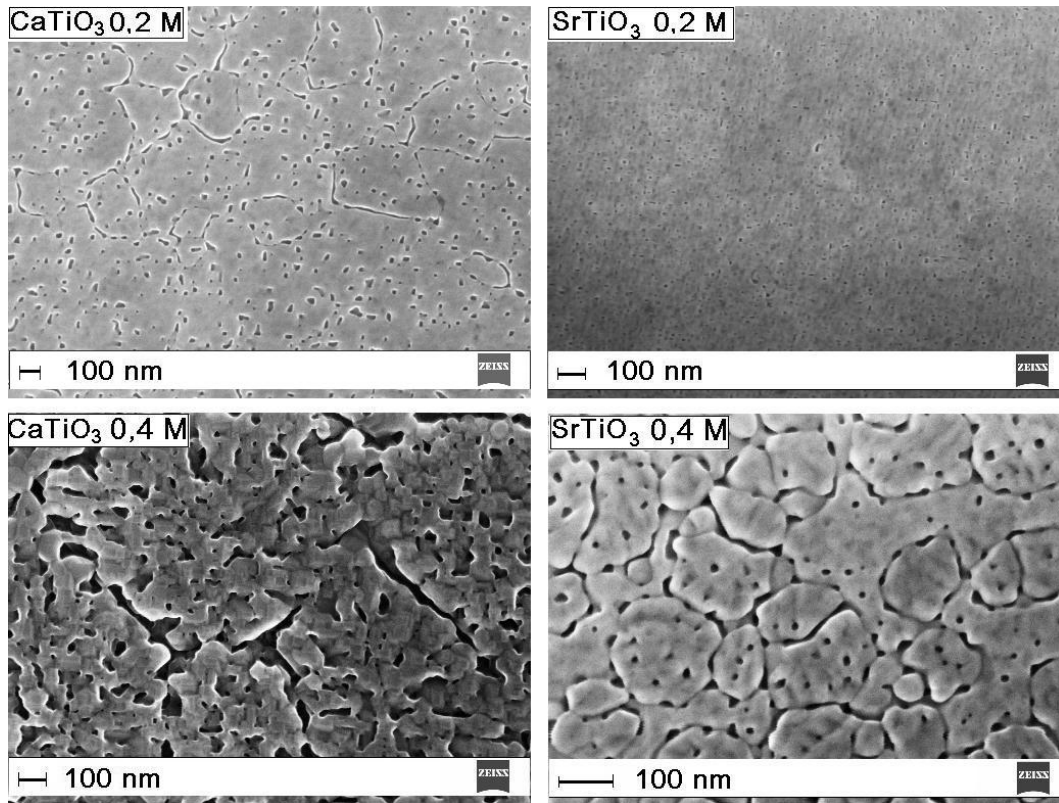


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen von SrTiO_3 und CaTiO_3 -Schichten verschiedener Schichtdicke, die aus 0,2 M und 0,4 M Lösung abgeschieden wurden

direkt auf dem biaxial texturierten $\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Band. Die SrTiO_3 -Beschichtung erfolgte auf einer ca. 40 nm dicken CaTiO_3 -Zwischenschicht. Die Ziehgeschwindigkeit betrug $0,2 \text{ cm s}^{-1}$, wobei die deponierten Präkursorsschichten nachfolgend bei Raumtemperatur innerhalb von 2 min in N_2 getrocknet wurden. Anschließend erfolgte die Temperaturbehandlung unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ mit einer mittleren Heizrate von $60 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bei 1050°C für eine Stunde.

Der Vergleich der Oberflächenmorphologie dieser Schichten weist auf eine steigende Porosität mit steigender Viskosität hin (Abbildung 4.22). Auf der Oberfläche der $60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ dicken CaTiO_3 -Schicht, die aus einer 0,2 M Lösung deponiert wurde, sind deutlich Poren zu erkennen, deren Durchmesser 40 nm - 50 nm beträgt. Mit der Erhöhung der Metallionenkonzentration kann bei einer CaTiO_3 -Beschichtung aus 0,4 M Lösung keine zusammenhängende Schicht mehr erreicht werden. Vielmehr ist ein mit Poren durchsetztes Gerüst zu sehen, das durch tiefe Gräben begrenzt wird. Ein ähnliches Verhalten wird an dem $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3$ -Schichtsystem beobachtet. Hier zeigt die aus der 0,2 M Lösung stammende SrTiO_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von $60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ 20 bis 30 nm große Poren. Unter Verwendung der 0,4 M SrTiO_3 -

Vorstufenlösung fallen nach erfolgter Temperaturbehandlung SrTiO_3 -Körner auf, die durch Korngrenzengräben voneinander getrennt sind und ca. 30 nm - 40 nm große Poren haben. Aufgrund der Porosität weisen diese Schichten eine geringe Barrierewirkung gegenüber der Sauerstoff- und Nickeldiffusion auf und behindern zusätzlich das epitaktische Schichtwachstum des YBCO. Aus diesen Gründen können sie nicht als Puffer für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter eingesetzt werden. Poren in der genannten Größenordnung sind für Sol-Gel-Schichten bekannt und werden mit dem Pyrolyseverhalten der organischen Bestandteile innerhalb der Präkursorsschicht in Verbindung gebracht. In Kapitel 4.1 sind bereits die DSC- und TGA-Ergebnisse diskutiert worden. Eine Möglichkeit, um die Porosität zu verringern, kann darin gesehen werden, die Temperaturrampe in Bereichen der endothermen Reaktion, die mit einem deutlichen Massenverlust verbunden sind, auf ein Minimum zu verringern und/oder im Bereich der exothermen Reaktion, die mit der Kristallisation der Schichten verbunden ist, eine Haltezeit einzuführen. Da diese Maßnahme jedoch die Prozesszeiten einer kontinuierlichen Beschichtung drastisch verlängern würde, wurde dieser Weg im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

In Kapitel 2.2.2 wurde bereits auf die Wachstumseigenschaften eingegangen und festgestellt, dass sich die Perowskitschichten durch ein kolumnares Schichtwachstum auszeichnen. Weiterhin sind aus einer Arbeit von Reichmann *et. al* [Rei01] dichte und kolumnar gewachsene SrTiO_3 -Schichten bekannt, die unter oxidierender Atmosphäre bei 800°C und einer Glühdauer von 30 min synthetisiert wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt der Texturübertrag des Ni5at%W-Substrats auf die SrTiO_3 -Schicht mit Hilfe der CaTiO_3 -Nukleationsschicht, die unter reduzierender Atmosphäre hergestellt wird. CaTiO_3 weist bei 800°C für Sauerstoff einen Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf. Dies würde unter Anbetracht einer poren- und korngrenzenfreien CaTiO_3 -Schicht zu einer Mindestdicke von ca. 45 nm führen, innerhalb der eine genügende Barrierewirkung erzielt wird. Da die unter reduzierter Atmosphäre synthetisierten CaTiO_3 -Schichten jedoch porös sind und zudem Korngrenzen aufweisen, müsste die Nukleationsschicht eine sehr viel höhere Schichtdicke aufweisen, um nachfolgend das SrTiO_3 bei der genannten Temperatur und Zeit unter O_2 herstellen zu können. Die Schichtdicke der CaTiO_3 -Schicht richtet sich demnach nach den Parametern der Wärmebehandlung des SrTiO_3 , die nachfolgend untersucht werden.

Deutliche Anzeichen für ein kolumnares Wachstum sind in der in-situ-RHEED-Analyse in Abbildung 4.23 zu finden. Während der Kristallisation einer SrTiO_3 -Präkursorsschicht aus 0,2 M Lösung, die auf einem mit CaTiO_3 beschichteten Ni5at%W-Substrat

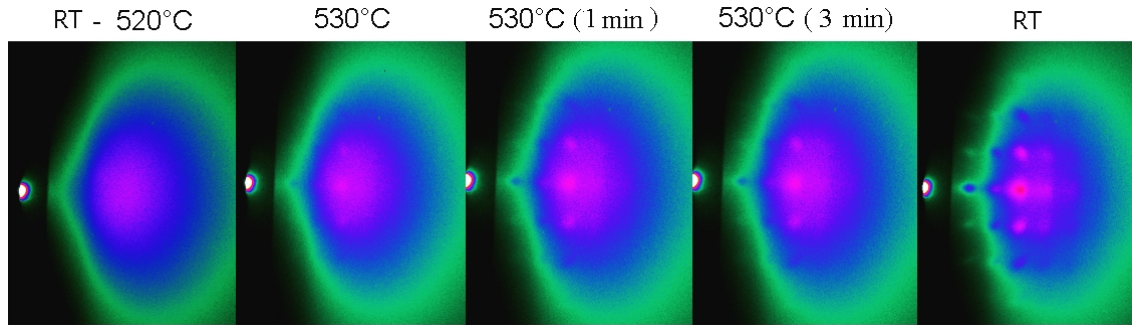


Abbildung 4.23: RHEED-Analyse: Oberflächentexturentwicklung einer SrTiO_3 -Schicht auf $\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur

deponiert wurde, kann von Raumtemperatur beginnend bis 520°C ein für amorphe Oberflächen typisches RHEED-Bild beobachtet werden. Ab 530°C erscheinen sehr schwache RHEED-Reflexe, die dem biaxial texturierten SrTiO_3 zugeordnet werden können und deren Intensität über eine Zeit von 3 min zunimmt. Die Aufheizrampe lag bei diesem Versuch bei $60^\circ\text{C min}^{-1}$, womit die SrTiO_3 -Schicht nach einer Temperaturbehandlung von ca. 9 min deutlich texturierte Anteile aufweist. Die Abkühlung bis auf Raumtemperatur erfolgte mit einer Rampe von 4°C min^{-1} , wodurch eine Indizierung bis zu höher wertigen Ebenen innerhalb der RHEED-Beugungsbilder möglich wurde. Anhand der RHEED-Untersuchung kann nicht unterschieden werden, ob die verwachsenen Beugungsbilder bis zu 530°C Ursache einer sehr geringen Korngröße innerhalb der kristallisierten Schicht, oder Ursache isolierter, kolumnarer SrTiO_3 -Körner innerhalb der amorphen Phase sind. Dennoch wird anhand der Ergebnisse deutlich, dass die Kristallisation der SrTiO_3 -Präkursorsschicht schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen mit einer hohen Reaktionskinetik abläuft, was gegen die Ausbildung einer globularen Kornstruktur spricht (vgl. hierzu Kap.2.2.2). Typischerweise liegen die Parameter der Wärmebehandlung für Pufferschichten bei 900°C - 1100°C und einer Glühzeit von mehreren Stunden [Par01a, Daw02, Kno07]. Für die bekannten CSD-Prozesse wird deshalb bei der Herstellung von Pufferschichtarchitekturen Formiergas (Ar5\%H_2 oder $\text{N}_25\%\text{H}_2$) eingesetzt, um eine Nickeloxidbildung während des Schichtwachstums zu vermeiden. Nickeloxid wächst im allgemeinen untexturiert auf, wodurch das biaxiale Wachstum der Pufferschicht, die für die nachfolgende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht (001)-orientiert sein muss, nicht möglich ist. Die Diffusion ist im starkem Maße von der Temperatur und der Zeit abhängig. Da beide Parameter im Falle der Kristallisation des SrTiO_3 aus der verwendeten metallorganischen Vorstufe vergleichsweise gering sind, wird hierdurch die Wahl von Sauerstoff als Prozessgas, unter der Verwendung

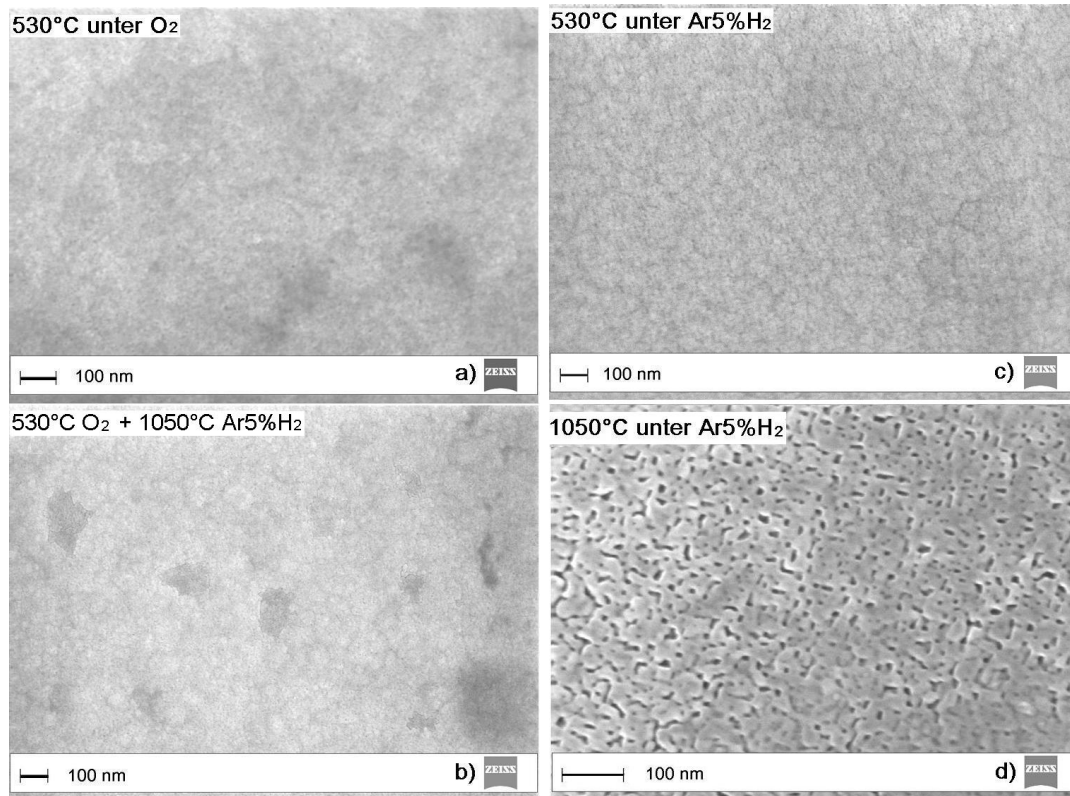


Abbildung 4.24: REM-Analyse: SrTiO_3 -Schichten aus 0,2 M Lösung nach Glühung unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ (c) und O_2 (a) bei 530°C und Vergleich der Schichten nach erfolgter Glühung bei 1000°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ (b, d)

dünner CaTiO_3 -Nukleationsschichten, ermöglicht. Abbildung 4.24 zeigt die Oberflächen von SrTiO_3 -Schichten, die auf $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Substrate deponiert wurden, nach einer Wärmebehandlung bei 530°C unter O_2 (4.24a) und $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ (4.24c). Die Schichten wurden aus einer 0,2 M SrTiO_3 -Präkursorlösung hergestellt. Bezüglich des Prozessgases kann bis 530°C kein Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der SrTiO_3 -Schichten festgestellt werden. Die Probenoberflächen erscheinen poren- und rissfrei. Nach einer weiteren Wärmebehandlung dieser Schichten bei 1050°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ weist die zuvor unter O_2 prozessierte Schicht (4.24b) eine dichte, porenfreie Oberfläche auf, während hingegen eine deutliche Porosität bei der komplett unter reduzierender Atmosphäre prozessierten Schicht (4.24d) zu verzeichnen ist. Die Entstehung der Poren erfolgt unter Formiergas bei 600°C - 700°C. Im Temperaturbereich von 700°C bis 900°C kann ein Porenwachstum beobachtet werden (Abb.4.25).

Die unterschiedliche Oberflächenmorphologie der synthetisierten Schichten wird auf Unterschiede im Pyrolyseverhalten unterhalb von 530°C zurückgeführt. TGA-Untersuchungen, die an Pulverproben unter der Verwendung von Ar durchgeführt wurden,

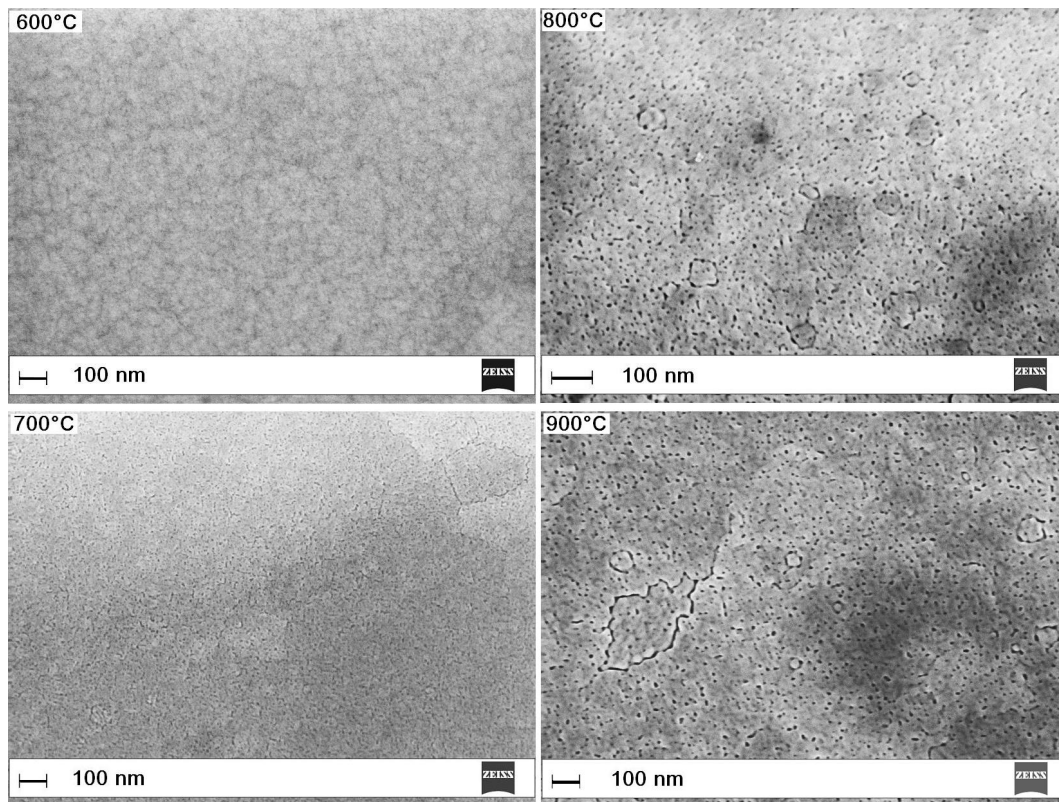


Abbildung 4.25: REM-Analyse: SrTiO₃-Schichten aus 0,2 M Lösung nach Glühung bei verschiedenen Temperaturen unter Ar5%H₂ (600°C - 900°C in 100°C-Schritten)

zeigen im Temperaturbereich von RT bis 530°C einen relativen Massenverlust von 47,15%; unter O₂ wurde dieser zu 49,35% bestimmt. Untersuchungen, die unter Ar durchgeführt wurden, zeigen weiterhin bei 740°C bis 875°C eine deutliche Stufe, die mit einem Massenverlust von 2% (Bereich 1 in Abb. 4.26) verbunden ist. Diese Stufe innerhalb des TGA-Graphen korreliert sehr gut mit dem Temperaturbereich, in dem die Entstehung von Poren im SrTiO₃-Schichtsystem beobachtet wird (vgl. REM-Bilder Abb. 4.25). Unter der Verwendung von O₂ kann in diesem Temperaturbereich keine Stufe verzeichnet werden, was zu einem relativen Massenverlust von 0,6% bei 740°C bis 875°C führt. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Präkursorpulver, das zunächst bis 530°C unter O₂ geglüht und nachfolgend unter Ar-Schutzgasatmosphäre gemessen wurde. Hier erfolgt bei 740°C bis 875°C ein ebenfalls sukzessiver Massenverlust von 1,54%, bei dem keine Stufe in der TGA-Kurve zu verzeichnen ist. Weiterhin kann für die gezeigten Messbedingungen bei 570°C bis 695°C eine deutliche Stufe in der TG-Kurve beobachtet werden, die mit der Kristallisation der Schichten zusammen hängt (vgl. Kap. 4.1 Abb. 4.3 und 4.4). Bei der Verwendung von Argon beträgt der Massenverlust in diesem Temperaturbereich 2,9% bzw. nach Vorbehandlung unter O₂,

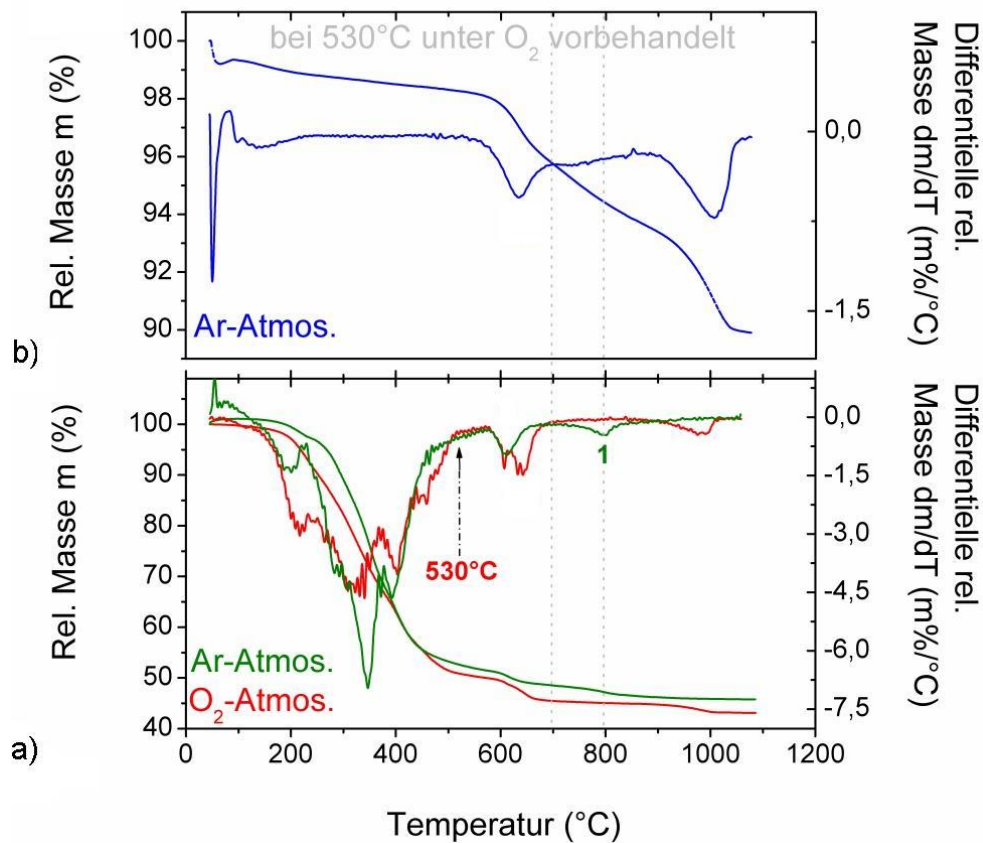


Abbildung 4.26: Vergleichende Darstellung der thermogravimetrischen Analyse des SrTiO_3 -Präkursors: (a) gemessen unter Schutzgas (Ar) und Sauerstoff und (b) nach erfolgter Vorbehandlung unter O_2 bis 530°C und anschließender Messung unter Ar (Messung: Dr. Gruner)

2,29%. Der stetig abfallende Bereich innerhalb der unter O_2 und der in Abb. 4.26(b) gemessenen TGA-Kurven kann dahingehend interpretiert werden, dass in diesem Bereich ein sukzessives Umsetzen der organischen Bestandteile vonstatten geht, wodurch eine Porenentwicklung unterdrückt wird. Eine Stufe in der TG-Kurve oberhalb der Kristallisationstemperatur von SrTiO_3 ist hingegen mit einer Porenbildung verbunden.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann die Deposition dicker und porenfreier Schichten dahingehend erfolgen, dass zunächst eine dünne CaTiO_3 -Nukleationsschicht zum Schutz des Ni5at%W-Substrats unter reduzierender Atmosphäre aufgebracht wird und nachfolgend eine erste Wärmebehandlung des SrTiO_3 unter oxidierender Atmosphäre bis 530°C erfolgt. In Abbildung 4.27 sind hierzu Röntgendiffraktogramme und Halbwertsbreiten der *in-plane*-Orientierung der $\text{SrTiO}_3(110)$ - und

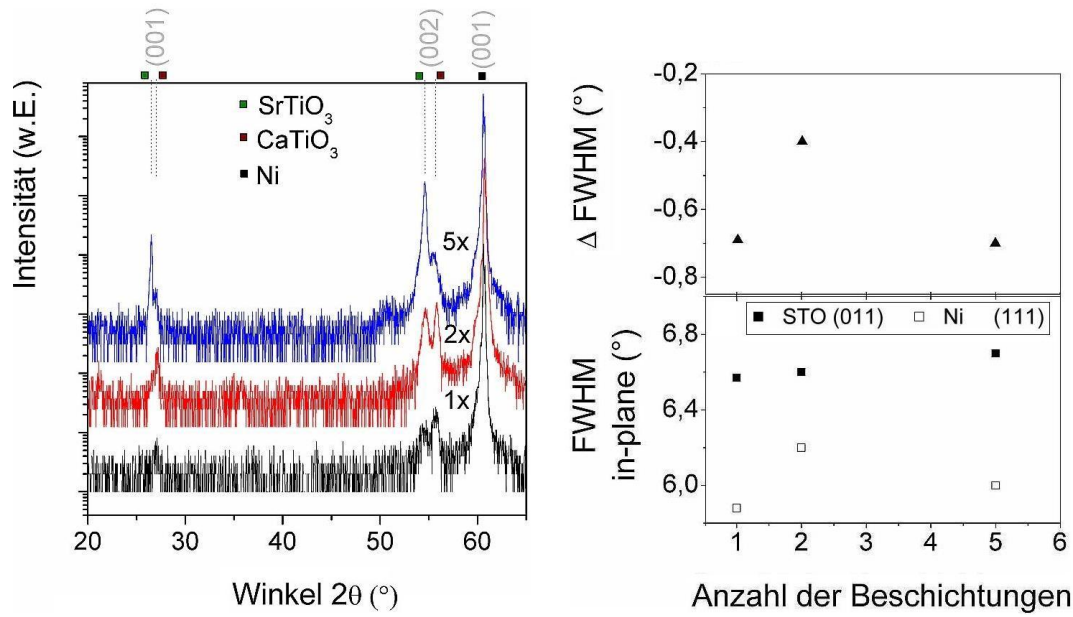


Abbildung 4.27: Röntgendiffraktogramme (links) und Halbwertsbreiten $\text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(110)}$ der *in-plane*-Orientierung für eine einfach, doppelt, und fünffach deponierte SrTiO_3 -Schicht auf dem $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Schichtsystem (rechts)

Ni(111)-Reflexe für eine einfache ($60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$), doppelte ($120 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) und fünffache ($300 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) SrTiO_3 -Schicht dargestellt, die auf einem mit ca. $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ dicken CaTiO_3 beschichteten $\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Substrat deponiert wurden. Nach jeder Einzelschicht erfolgte eine Temperaturbehandlung bei 530°C für 2 min in O_2 mit einer Aufheizrampe von $60^\circ\text{C min}^{-1}$. Nachfolgend wurde eine weitere Wärmebehandlung bei 800°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ durchgeführt.

Neben den (00l)-Reflexen des CaTiO_3 , SrTiO_3 und $\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ sind keine Nebenphasen oder weitere Reflexe zu erkennen. Dies lässt einerseits auf eine biaxiale Texturierung der Pufferschicht schließen, andererseits kann anhand der XRD-Ergebnisse gezeigt werden, dass trotz der Sauerstoffglühung keine NiO - oder NiWO_4 -Bildung stattgefunden hat. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität der (00l)- SrTiO_3 -Reflexe erwartungsgemäß zu. Die Güte der *in-plane*-Orientierung bleibt hingegen von der Anzahl der Schichten unabhängig. Die Differenz der *in-plane*-Halbwertsbreiten des Ni und des SrTiO_3 beträgt im Mittel $0,59^\circ \pm 0,12^\circ$ und ist mit den Werten, die für SrTiO_3 -Schichten bei 800°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ erreicht wurden, vergleichbar (siehe Abb.4.19). Hieraus wird ersichtlich, dass die SrTiO_3 -Schichten epitaktisch mit einer guten biaxialen Textur aufgewachsen sind. Die fünffache SrTiO_3 -Schicht weist eine nahezu perfekte Oberflächentextur auf (Abb. 4.28). Anhand des RHEED-Beugungsbildes sind Reflexe

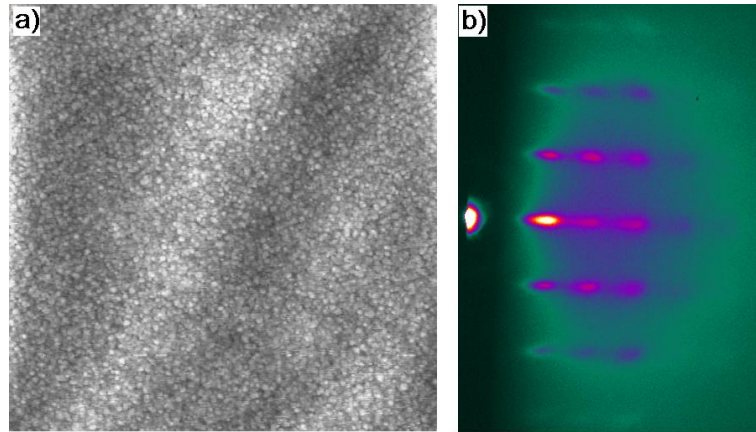


Abbildung 4.28: Oberflächenmorphologie (a) und Oberflächentextur (b) einer Fünffachbeschichtung aus SrTiO_3 , Analyse mittels AFM-scan $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ und RHEED-Untersuchung $\parallel \langle 001 \rangle$ -Richtung

mit einer hohen Intensität zu erkennen, die unter der Annahme einer fcc-Gitterzelle mit dem Gitterparameter $a = 3,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ indiziert werden konnten. Weiterhin sind die RHEED-Reflexe deutlich gestreckt, was für eine sehr geringe Rauigkeit der Schicht spricht. Mittels AFM konnte innerhalb eines Messbereichs von $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ eine Rauigkeit von $\text{rms} \approx 1 \text{ nm}$ festgestellt werden. Die Korngröße des SrTiO_3 liegt bei ca. 50 nm.

Für die Deposition von dicken biaxial texturierten SrTiO_3 -Schichten mittels Multilagenabscheidung ist für jede einzelne Schicht eine Temperaturbehandlung bis 530°C unter O_2 notwendig. Niedrigere Temperaturen bis 460°C führten dazu, dass die zuvor beschichtete SrTiO_3 -Präkursorschicht bei der nachfolgenden Beschichtung wieder in Lösung überging. Dieses Verhalten kann mit der Ausbildung von metallorganischen Salzen verbunden sein, die durch den Propionsäureangriff wieder gelöst werden (Propionsäure wirkt als Lösungsmittel). SrTiO_3 -Schichten, die bei 500°C unter O_2 wärmebehandelt wurden, waren amorph oder nanokristallin und wiesen nach einer weiteren Wärmebehandlung bei 800°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ eine polykristalline Struktur auf.

Abbildung 4.29 zeigt FIB-Querschnitte einer doppelten SrTiO_3 -Schicht, die aus 0,4 M Lösung deponiert wurde (Abb. 4.29(a)) und einer Vierfachbeschichtung aus 0,2 M Lösung (Abb. 4.29(b)). Als Vergleich ist in Abb. 4.29(c) zusätzlich der Querschnitt einer Vierfachbeschichtung aus 0,2 M Lösung dargestellt, bei der die SrTiO_3 -Schicht unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ prozessiert wurde. Die Schichtdicke der Doppelschicht beträgt ca. 200 nm, die vierfache weist eine Schichtdicke von ca. 220 nm auf. In Abb. 4.29(b) fällt auf, dass die Einzelschichten nicht mehr getrennt voneinander auflösbar sind. Innerhalb der

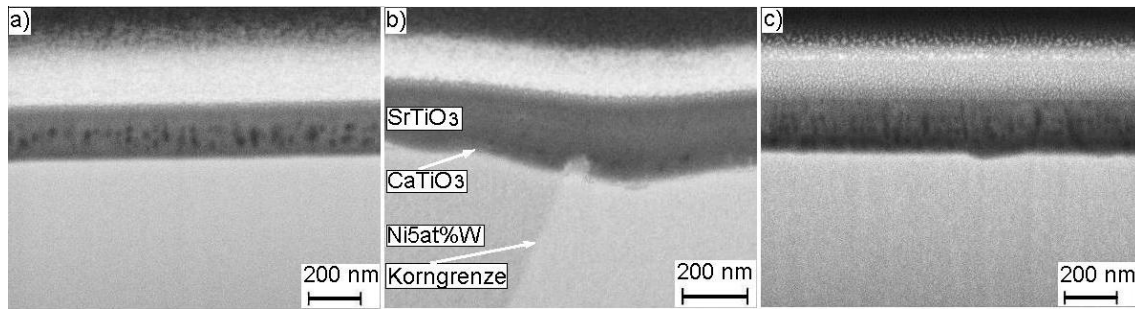


Abbildung 4.29: FIB-Querschnitte einer (a) Doppel- und (b) Vierfachbeschichtung aus 0,4 M bzw. 0,2 M Lösung, die zunächst bis 530°C unter O₂ pyrolysiert und nachfolgend unter Ar5%H₂ synthetisiert wurden, im Vergleich zu einer Vierfachbeschichtung des SrTiO₃ aus 0,2 M Lösung (c), die unter Ar5%H₂ prozessiert wurde

SrTiO₃-Schichtdicke sind keine Grenzflächen zu erkennen. Zum Ni5at%W-Substrat ist eine glatte Grenzfläche zu sehen, die einen geringfügig helleren Kontrast liefert. Vereinzelt sind Poren in der Grenzfläche zwischen SrTiO₃ und Ni5at%W zu beobachten, die der Nukleationsschicht aus CaTiO₃ zugeordnet werden können. Die SrTiO₃-Schicht erscheint frei von Poren zu sein und folgt der Oberflächenmorphologie des Ni5at%W-Substrats sehr gut, wobei die Korngrenze im Ni5at%W-Substrat vollständig überwachsen wird. Im Gegensatz zu der unter O₂ pyrolysierten SrTiO₃-Schicht zeigt das rechte Teilbild der unter reduzierender Atmosphäre synthetisierten Schicht eine offene Porosität. Innerhalb des Schichtaufbaus sind die Einzelschichten zudem klar voneinander abgrenzbar. Die Querschnittspräparation der Doppelschicht aus 0,4 M Lösung, die unter O₂ prozessiert wurde, zeigt hingegen innerhalb der ersten 100 nm eine geschlossene Porosität, wobei die nachfolgenden 120 nm poren- und rissfrei sind 4.29(a). Hieraus wird deutlich, dass die Pyrolyse der organischen Bestandteile sowohl temperaturabhängig als auch zeitabhängig ist. Es wird angenommen, dass die Pyrolysezeit mit 2 min zu gering gewählt war, wodurch die Konzentration der organischen Bestandteile innerhalb der ersten Schicht noch zu hoch ist. Die nachfolgend deponierte Schicht verhindert den Abtransport der Kohlenstoffverbindungen, was bei deren Umsetzung zu Poren führt. Eine Reduktion der organischen Bestandteile könnte bei höheren Temperaturen oder innerhalb einer längeren Glühperiode geschehen. Da allerdings hierdurch die Gefahr besteht, dass die CaTiO₃-Nukleationsschicht diesen Parametern nicht standhält, wurde im Folgenden mit der 0,2 M Lösung und den daraus resultierenden ca. 60 nm dünnen SrTiO₃-Einzelschichten gearbeitet und die gewünschte Schichtdicke über eine Multilagenbeschichtung erreicht.

• Barriereigenschaften des $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3$ -Pufferschichtsystems

In Abb. 4.30(a) wird ein charakteristisches SIMS-Tiefenprofil des SrTiO_3 (220 nm)| CaTiO_3 (40 nm)-Pufferschichtsystems auf Ni5at%W dem Tiefenprofil einer Probe des gleichen Pufferschichtaufbaus gegenübergestellt, die zuvor bei 810°C unter Sauerstoff für 60 min gegläht wurde (Abb. 4.30(b)). Diese Parameter wurden gewählt, um die Barriereigenschaften der Pufferschicht gegen die Ni-Diffusion und evtl. auftretende Konzentrationsänderungen (Abb. 4.30(b)), die durch die Wärmebehandlung während der YBCO-Deposition hervorgerufen werden, zu analysieren.

Für beide Schichten fällt die Intensität des Sr_{88} -Isotops nach einer Sputterzeit von ca. 75 min langsam ab, was mit einem Intensitätsanstieg des Ca_{40} -Isotops verbunden ist. Der geringe Anstieg der Ca- bzw. Abfall der Sr-Konzentration an der $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3$ -Grenzfläche lässt für beide Pufferschichten auf eine Interdiffusion der beteiligten Elemente schließen, die jedoch für die nachbehandelte Probe stärker ausgeprägt ist.

Unter der Annahme, dass sich nach einer Sputterzeit von 200 min eine 100%-Ausbeute der Ni-Ionen eingestellt hat, kann im Fall des nicht nachbehandelten Pufferschichtaufbaus anhand des Intensitätsverhältnis der Ni-Isotope Ni_{58} und Ni_{60} an der $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3$ -Grenzfläche eine Ni-Konzentration von 0,1 at% berechnet werden. Diese sinkt

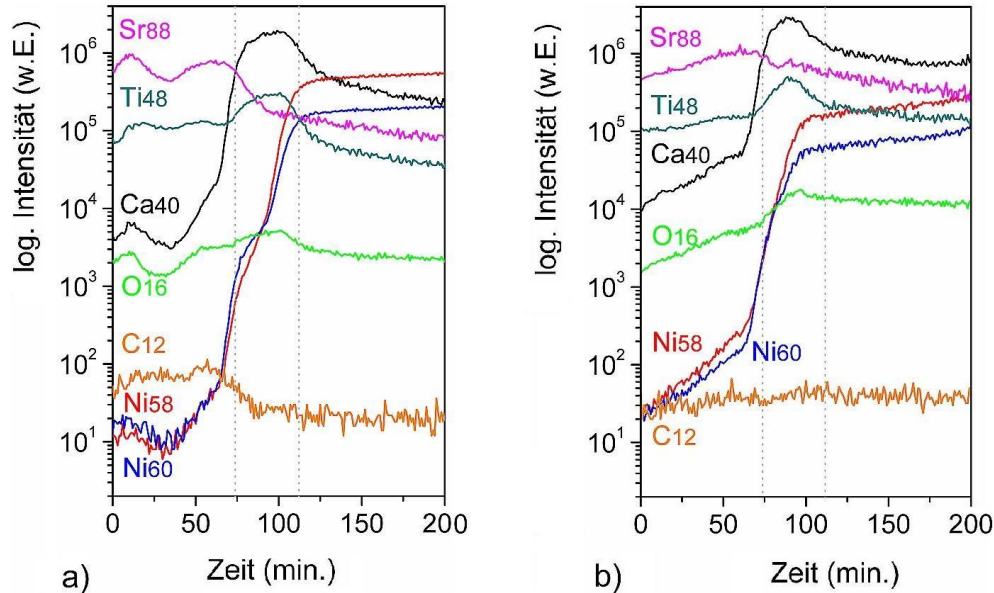


Abbildung 4.30: SIMS-Tiefenprofile von $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at}\% \text{W}$ -Schichtsystemen: (a) nach Pyrolyse bei 530°C unter O_2 und anschließender Wärmebehandlung bei 800°C unter $\text{Ar5}\% \text{H}_2$ und (b) nach einer weiteren Wärmebehandlung bei 810°C unter O_2 (die Sputterrate beträgt 2,8 nm/min) SIMS-Profil: Dr. Oswald

innerhalb der SrTiO_3 -Schicht weiter auf $2 \cdot 10^{-3}$ at% ab. Innerhalb der CaTiO_3 -Schicht ist weiterhin eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Ni_{58} - und Ni_{60} -Isotope zu beobachten, wonach die Intensität des Ni_{58} -Isotops steiler abfällt und sich ein Schnittpunkt ausbildet. Dieser Verlauf kann auf TiC zurückgeführt werden, das in geringer Konzentration innerhalb der Pufferschicht vorliegt und dessen Isotope ($\text{Ti}_{48} + \text{C}_{12}$) als Ni_{60} detektiert werden und hierdurch einen zusätzlichen Beitrag liefern. Auch der Intensitätsverlauf des C_{12} -Isotops, der innerhalb der SrTiO_3 -Schicht, die im Vergleich zum CaTiO_3 teilweise unter oxidierender Atmosphäre hergestellt wurde, eine höhere Konzentration anzeigt, deutet darauf hin. Mit diesen Ergebnissen korreliert das Intensitätsprofil des Ti_{48} -Isotops, das eine erhöhte Ti-Konzentration innerhalb der CaTiO_3 -Schicht aufzeigt. Dies könnte in der erhöhten TiC-Konzentration innerhalb der CaTiO_3 -Schicht begründet liegen, wobei durch den Sputterabtrag mittels O^+ -Ionen das TiC ionisiert und hierdurch das Ti_{48} detektierbar wird. Im Unterschied dazu ist in Abb. 4.30(b) eine konstante und geringere Intensität der C_{12} -Isotope zu beobachten. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Sauerstoffglühung bei 810°C zu einer Reduktion des Kohlenstoffs geführt hat, wodurch auch das TiC aufgespalten wurde. Dies ist auch anhand des Intensitätsprofils der Ni_{58} - und Ni_{60} -Isotope zu erkennen, deren Intensität über die gesamte Sputterzeit annähernd parallel verläuft. Nach der Wärmebehandlung von 60 min bei 810°C unter O_2 kann in der $\text{CaTiO}_3|\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche eine Nickelkonzentration von 0,8 at% festgestellt werden, die innerhalb der SrTiO_3 -Schicht auf 0,01 at% abfällt. Weiterhin hat sich die Konzentrationsverteilung der Sr_{88} -, Ti_{48} - und Ca_{40} -Isotope in der Grenzfläche zum Ni_{50} -at%-W-Substrat verändert. Hier konnte vor der Glühung unter Sauerstoff anhand des Diffusionsprofils eine klare Grenzfläche beobachtet werden, die nun durch die Diffusion der genannten Elemente ins Nickelsubstrat nach gleicher Sputterzeit nicht mehr auflösbar ist.

Da die SIMS-Profile keine eindeutige Aussage über die Ionenkonzentration der Pufferschichtarchitektur zulassen, wurden zusätzlich die Bindungsenergien der beteiligten Elemente mittels XPS-Analyse nach einer fünfminütigen Sputterzeit aufgezeichnet (Abb. 4.31). Auf Grundlage des stöchiometrischen SrTiO_3 wird bei der nicht nachbehandelten Pufferschichtarchitektur ein Sr- und Ti-Überschuss von $3,8 \pm 0,8$ at% bzw. $1,4 \pm 0,5$ at% beobachtet, der von einem O_2 -Defizit von $5,1 \pm 1,4$ at% begleitet wird. Von SrTiO_3 ist jedoch bekannt, dass es bei hohen Temperaturen unter reduzierender Atmosphäre O_2 abgibt und das Kristallgitter diesen Verlust mit Hilfe von Sauerstoffleerstellen kompensiert. Hieraus lässt sich der Sauerstoffmangel inner-

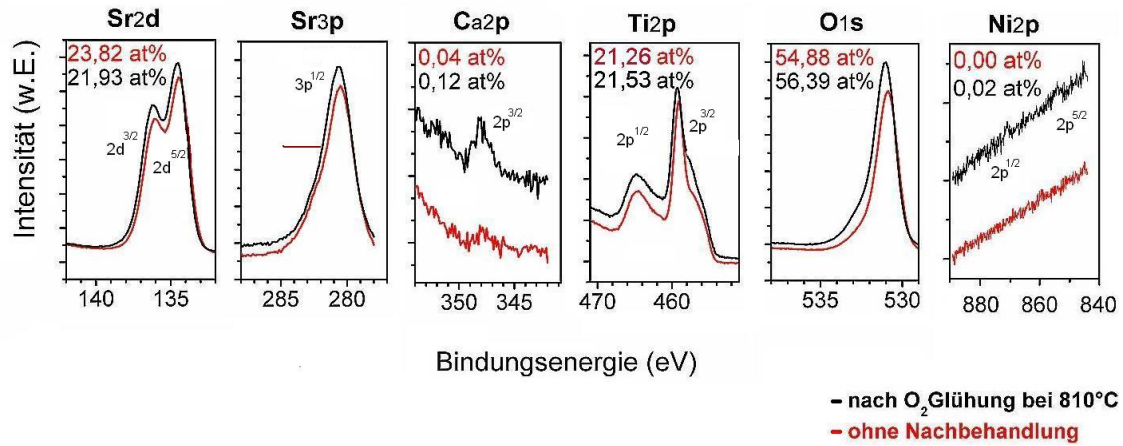


Abbildung 4.31: Bindungsenergie der Pufferschichtelemente nach einer Sputterzeit von 5 min (entfernen von Oberflächenadsorbatschichten); XPS-Messungen: Dr. Oswald

halb der SrTiO_3 -Schicht erklären, da die analysierte Schicht bei 800°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$ synthetisiert wurde. Dennoch beträgt das Ti:Sr-Konzentrationsverhältnis 1:1,12, was einer Zusammensetzung von $\text{Sr}_{1,12}\text{TiO}_{2,74}$ entsprechen würde. Unter Anbetracht des SIMS-Profiles der Sr_{88} -Isotope deuten diese Messwerte auf eine lokal auftretende Unstöchiometrie hin. Dies könnte auch durch Sputtereffekte, wie beispielsweise dem Vorzugssputtern des Ti, wodurch es zu einer Anreicherung von Sr an der Oberfläche kommt, erklärt werden. Weiterhin konnte an der SrTiO_3 -Schichtoberfläche eine mit $0,04 \pm 0,01$ at% sehr geringe Ca-Konzentration festgestellt werden (nach einer Messzeit $> 2\text{h}$). Der bei 800°C unter O_2 nachbehandelte Pufferschichtaufbau weist eine auf $0,12 \pm 0,02$ at% erhöhte Ca-Konzentration an der SrTiO_3 -Schichtoberfläche auf, was auch an den SIMS-Profilen in Abb. 4.30 zu erkennen ist. Während die Ni-Konzentration für die Pufferschichtarchitektur ohne Nachbehandlung unterhalb der Nachweisgrenze liegt, können bei der unter O_2 geglühten Probe $0,02 \pm 0,01$ at%Ni (Messzeit $> 8\text{h}$) nachgewiesen werden, was ein zu den SIMS-Ergebnissen vergleichbarer Wert ist. Aufgrund der O_2 -Glühung kann außerdem ein Konzentrationsausgleich des Sr und Ti festgestellt werden, deren Ti:Sr-Konzentrationsverhältnis zu 1:1,01 bestimmt wurde und von einer auf $56,39 \pm 1,4$ at% erhöhten Sauerstoffkonzentration begleitet wird.

Die typischen Bindungsenergien des Sauerstoffs und des oxidisch gebundenen Sr, Ca und Ti zeigt Abb. 4.31. Während sich die charakteristischen Signallagen für oxidisch gebundenes Sr bei 280,5 eV ($\text{Sr}_{3p_{1/2}}$), 136,5 eV ($\text{Sr}_{2d_{3/2}}$), 134,5 eV ($\text{Sr}_{2d_{5/2}}$) und für Ca bei 348 eV ($\text{Ca}_{2p_{3/2}}$) befinden, zeigt das Ti neben den Bindungsenergien des oxi-

disch gebundenen Ti (465 eV ($\text{Ti}_{2p^{1/2}}$), 459 eV ($\text{Ti}_{2p^{3/2}}$)) zusätzliche Bindungsanteile. Diese können den charakteristischen Bindungsenergien des metallischen Ti (458 eV - 454 eV) zugeordnet werden. Für Titanoxide ist bekannt, dass sie unter dem Beschuss mit hochenergetischen Ionen zu Suboxiden oder sogar bis zum Metall reduziert werden, weswegen auch unter Anbetracht der Signallagen des Sr nicht davon auszugehen ist, dass eines der beteiligten Elemente innerhalb der Pufferschicht metallisch vorliegt und hiernach die vollständige Umsetzung zum SrTiO_3 stattgefunden hat.

Rückschlüsse auf die C-Konzentration können anhand der XPS-Messungen nicht getroffen werden, da die Bindungsenergie der charakteristischen Elektronen des Kohlenstoffs (C_{1s}) von denen des Sr ($\text{Sr}_{3p^{1/2}}$) stark überlagert werden.

Die SIMS- und XPS-Ergebnisse weisen neben einer geringen Stöchiometrieabweichung des SrTiO_3 eine Ca-Diffusion auf. Weiterhin konnte an einer typischen Pufferschichtarchitektur nach 60 minütiger Wärmebehandlung bei 810°C unter O_2 eine Ni-Konzentration von 0,02 at% nachgewiesen werden, die jedoch im Hinblick auf die YBCO-Deposition und die supraleitenden Eigenschaften der YBCO-Schicht unkritisch ist. Die Pufferschicht zeigt demnach eine genügend hohe Barrierewirkung.

4.4.2 Das CaTiO_3 / Ni5at%W-System

Die zuvor beschriebene Methode zur Herstellung von porenfreien und dicken, biaxial texturierten Pufferschichten konnte auch auf das CaTiO_3 |Ni5at%W-System übertragen werden. Hierdurch gelang die Vereinfachung des Pufferschichtsystems -bestehend aus CaTiO_3 | SrTiO_3 - zu einem Einstoffsystem.

Abbildung 4.32(links) zeigt die Röntgendiffraktogramme von CaTiO_3 -Einzel- und Mehrfachschichten auf Ni5at%W. Nach jeder einzelnen Beschichtung des Ni5at%W-Substrats mit der CaTiO_3 -Präkursorlösung wurde eine Wärmebehandlung bei 550°C unter O_2 durchgeführt, wonach sich eine Glühbehandlung des Schichtpakets bei 800°C für eine Stunde unter Ar5%H₂ anschloss. Die gegenüber dem SrTiO_3 -Präkursor höher gewählte Glühtemperatur ist mit der für die Kristallisation des CaTiO_3 notwendigen höheren Temperatur begründet (siehe Kap. 4.1). In den Röntgendiffraktogrammen sind nur die $\text{CaTiO}_3(00l)$ und Ni(00l)-Reflexe zu sehen. Die Intensität der $\text{CaTiO}_3(00l)$ -Reflexe nimmt mit zunehmender Schichtdicke von der Einfachbeschichtung bis zur Vierfachbeschichtung zu. Anhand der Differenz der *in-plane*-Halbwertsbreiten der Ni(111)- und $\text{CaTiO}_3(011)$ -Reflexe ist zu erkennen, dass auch diese, wie schon beim SrTiO_3 gezeigt wurde, unabhängig von der Anzahl der Einzelbeschichtungen sind. Die Differenz der Halbwertsbreiten beträgt im Mittel $\Delta\text{FWHM} = 0,65^\circ \pm$

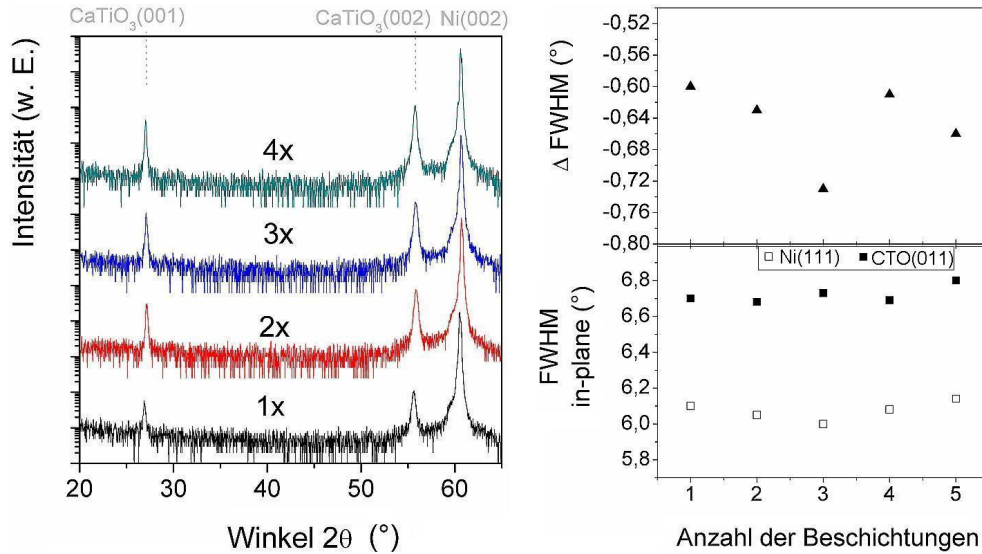


Abbildung 4.32: Röntgendiffraktogramme (links) und Halbwertsbreiten $\text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(110)}$ der *in-plane*-Orientierung für eine einfach, doppelt, drei- und vierfach deponierte CaTiO_3 -Schicht auf biaxial texturierten Ni5at\%W -Substraten

0,18°. Die Differenz der Halbwertsbreiten ist vergleichbar mit den Werten, die für CaTiO_3 -Einfachschichten erhalten wurden, die in Ar5\%H_2 bei 800°C synthetisiert wurden.

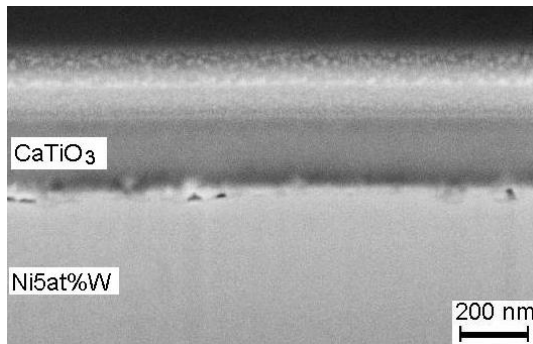


Abbildung 4.33: FIB-Querschnitt einer Vierfachbeschichtung des CaTiO_3 aus 0,2 M Lösung auf Ni5at\%W

Abb. 4.33 zeigt einen FIB-Querschnitt einer Vierfachschicht, in dem ersichtlich wird, dass auch im Fall des CaTiO_3 eine erste Temperaturbehandlung unter O_2 in Verbindung mit der nachfolgenden Glühung unter Ar5\%H_2 bei 800°C zu äußerst dichten und rissfreien Schichten führt. Die CaTiO_3 -Schicht weist einen einheitlich grauen Kontrast auf, der in der Grenzfläche zum Ni5at\%W -Substrat etwas heller wird. Weiterhin sind in der Grenzfläche einige Poren zu erkennen, die jedoch der ersten Nukleationsschicht aus CaTiO_3 ,

die unter reduzierender Atmosphäre synthetisiert wurde, zugeschrieben werden können. Die Schichtdicke des CaTiO_3 beträgt nach der Vierfachbeschichtung ca. 220 nm.

• Barriereigenschaften des CaTiO_3 -Schichtsystems

Aufgrund von Aufladungseffekten während der SIMS-Messung (siehe Anhang, Abb. A.1), die eine exakte Auswertung nicht zulassen, wurde bei der Tiefenprofilanalyse an CaTiO_3 -Schichten auf die XPS-Analyse zurückgegriffen. Die Genauigkeit der XPS-Tiefenprofilanalyse ist, unter Anbetracht praktikabler Messzeiten, weitaus geringer. Dennoch gibt die XPS-Tiefenprofilanalyse (Abb. 4.34) einen guten Überblick über die Elementverteilung innerhalb der CaTiO_3 -Schicht und an der Grenzfläche zum Ni5at%W-Substrat.

Neben dem zuvor besprochenen Pufferschichtaufbau wurde vergleichbar zur SrTiO_3 | CaTiO_3 |Ni5at%W-Schichtarchitektur zusätzlich das Diffusionsprofil eines bei 810°C unter O_2 für 60 min nachbehandelten CaTiO_3 |Ni5at%W-Schichtsystems untersucht. Beide CaTiO_3 -Schichten sind durch eine homogene Elementverteilung gekennzeichnet, wobei unter Anbetracht des stöchiometrischen CaTiO_3 geringfügige Konzentrationsabweichungen hinsichtlich der Messwerte verzeichnet werden. Für das nicht nachbehandelte Substrat wird eine Konzentration des Ca, Ti und Sauerstoff von $21 \pm 1,0$ at%, $21,5 \pm 1,1$ at% bzw. $55 \pm 2,7$ at% beobachtet (Abb. 4.34 (a)). Weiterhin weist die CaTiO_3 -Schicht eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration von $2,5 \pm 0,2$ at% auf, wobei dieser vergleichbar zu den SrTiO_3 -Schichten als TiC abgebunden vorliegt. Dies ver-

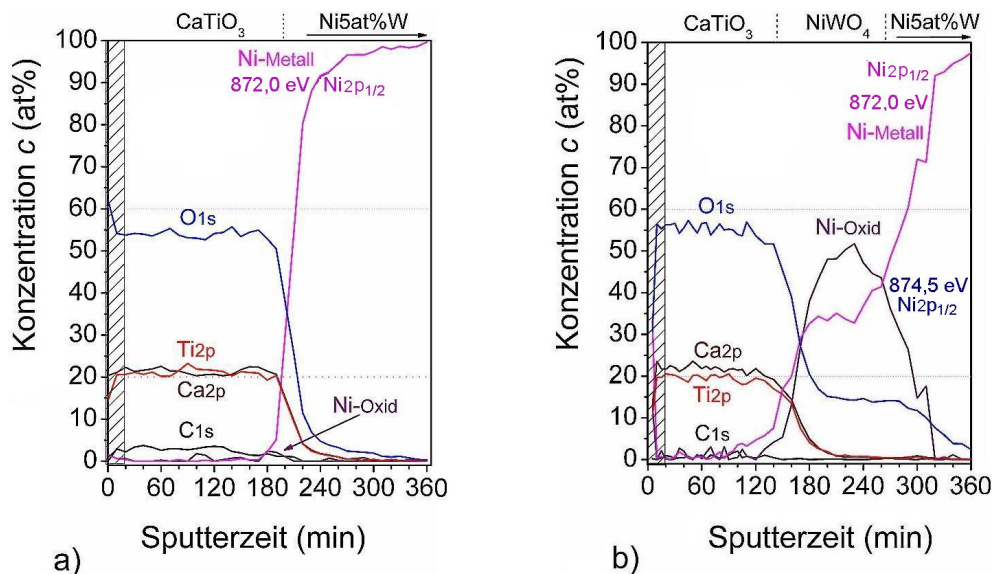


Abbildung 4.34: XPS-Tiefenprofile von CaTiO_3 |Ni5at%W-Schichtsystemen: (a) nach Pyrolyse bei 530°C unter O_2 und anschließender Wärmebehandlung bei 800°C unter $\text{Ar}5\%\text{H}_2$; (b) nach einer weiteren Wärmebehandlung bei 810°C unter O_2 (die Sputterrate beträgt ca. $1,1 \text{ nm/min}$); XPS-Profil: Dr. Oswald

deutlichen die SIMS-Tiefenprofile (Anhang, Abb. A.1), in denen die Intensitätsverhältnisse der Ni_{58} - und Ni_{60} -Isotope entlang der Schichtdicke einen anomalen Verlauf zeigen, der auf die Detektion der Isotopencluster $\text{Ti}_{46} + \text{C}_{12}$ bzw. $\text{Ti}_{48} + \text{C}_{12}$ zurückzuführen ist.

Wie im Fall des SrTiO_3 -Pufferaufbaus wirkt sich eine weitere Glühbehandlung unter oxidierender Atmosphäre auf die Kohlenstoffkonzentration aus, die nach erfolgter Wärmebehandlung zu $1 \pm 0,1$ at% bestimmt wurde (Abb. 4.34 (b)). Die Konzentration des Ca, Ti und Sauerstoff der nachbehandelten CaTiO_3 -Schicht beträgt $c(\text{Ca}) = 22,5 \pm 1,2$ at%, $c(\text{Ti}) = 20 \pm 1,0$ at% und $c(\text{O}) = 56,5 \pm 2,8$ at% und zeigt hiernach zu der nicht nachgeglühten CaTiO_3 -Schicht vergleichbare Messergebnisse.

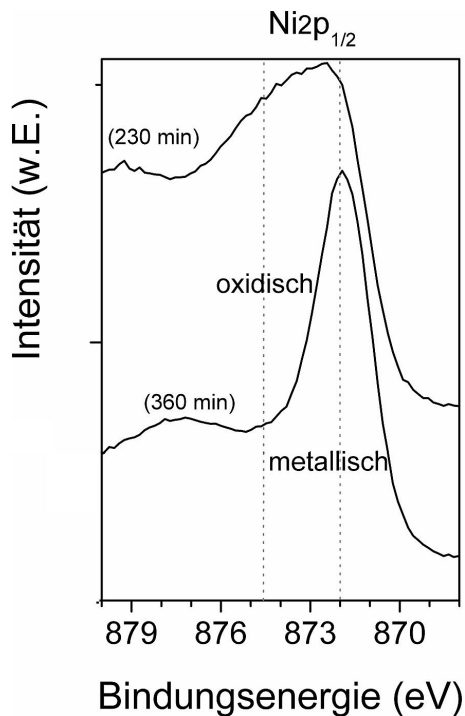


Abbildung 4.35: Einzelspektren des $\text{Ni}2p_{1/2}$ -Signals nach 230 min und 360 min Sputterzeit

und von einem Plateau des Ni-Profiles begleitet wird. Weiterhin wird aus dem Vergleich der beiden XPS-Tiefenprofile deutlich, dass die Glühung unter O_2 zu einer Reduktion der CaTiO_3 -Schichtdicke geführt hat. Dies wird bei der Betrachtung der Schnittpunkte des Ca- bzw. Ti-Profiles mit dem Konzentrationsverlauf des Ni deutlich, der in Abb. 4.34 (a) nach 200 min (ca. 220 nm) und Abb. 4.34 (b) nach 149 min (ca.

Unterschiede sind im Profil der Ni- bzw. NiO-Konzentration zu verzeichnen. Hierfür wurden die charakteristischen Signallagen für metallisches und oxidisch gebundenes Ni mit der Bindungsenergie 872,0 eV und 874,5 eV ($\text{Ni}2p_{1/2}$) getrennt voneinander betrachtet. Exemplarisch sind hierzu die Bindungsenergien in Abb. 4.35 der unter O_2 bei 810°C nachbehandelten CaTiO_3 -Schicht nach einer Sputterzeit von 230 min und 360 min dargestellt. Innerhalb des nicht nachbehandelten $\text{CaTiO}_3|\text{Ni}5\text{at}\%\text{W}$ -Schichtaufbaus wird nach einer Sputterzeit von ca. 180 min (entspricht ca. 200 nm) eine starke Zunahme der Ni-Konzentration beobachtet, was auf eine glatte Grenzfläche schließen lässt (Abb. 4.34(a)). In dem XPS-Tiefenprofil der nachbehandelten Schichtarchitektur ist eine erhöhte NiO-Konzentration zu beobachten, die sich über eine Schichtdicke von ca. 200 nm erstreckt (nach 130 min bis 300 min Sputterzeit)

160 nm) erreicht ist. Die Ergebnisse verdeutlichen einerseits, dass die CaTiO_3 -Schicht eine ungenügende Barrierewirkung gegenüber O_2 aufweist und andererseits, dass diese im starken Maße mit dem Ni5at%W-Substrat bzw. mit NiO reagiert.

Innerhalb einer Sputterzeit von ca. 70 min zeigt das Ni-Konzentrationsprofil keinen sukzessiven Anstieg, weswegen die Ni-Konzentration in den ersten 80 nm als konstant angenommen werden kann. Die Ni-Konzentration beträgt im Mittel für den nicht nachgeglühten Pufferschichtaufbau 0,06 at% mit einer Standardabweichung von 0,02 at%. In der unter O_2 bei 810°C für eine Stunde nachgeglühten CaTiO_3 -Schicht wurde innerhalb der ersten 70 nm eine Ni-Konzentration von 0,82 at% mit einer Standardabweichung von 0,48 at% festgestellt. In Anbetracht der Messgenauigkeit und der hohen Standardabweichungen sind die Absolutwerte dieser Messergebnisse fragwürdig. Dennoch weisen beide Schichten starke Unterschiede im Hinblick auf die detektierte Ni-Konzentration auf, wodurch die CaTiO_3 -Schichten im Hinblick auf ihre Eigenschaften als effektive Barriere gegen Ni-Diffusion im Vergleich zum $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Substrat als schlechter zu bewerten sind.

5 Supraleitende Eigenschaften von (PLD)YBCO-Testschichten

Die Beschichtung von einkristallinen als auch technischen Substraten mit YBCO mittels gepulster Laserdeposition gehört am IFW Dresden zu den Standardverfahren. Um die Qualität der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Pufferschichten zu testen, wurden 300 nm dicke (PLD)YBCO-Schichten abgeschieden. Die Funktion der Pufferschichten als effektive Diffusionsbarriere gegen Ni und als Texturvermittler zwischen dem Ni5at%W-Substrat und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht wird im folgenden Kapitel untersucht.

5.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / SrTiO_3 / CaTiO_3 / Ni5at%W-Architektur

- Strukturelle Eigenschaften

Die Strukturaufklärung des Schichtaufbaus erfolgt mit Hilfe des Vergleichs der Röntgendiffraktogramme eines prozessierten Bandleiters mit den Messdaten, die an einer Simulationsprobe - bestehend aus dem texturierten Ni5at%W-Substrat mit Pufferarchitektur - erhalten wurden. Die Simulationsprobe wurde hierfür bei 810°C unter O_2 für 30 min geglüht. Das Röntgendiffraktogramm des Schichtsystems YBCO (300 nm) | SrTiO_3 (200 nm) | CaTiO_3 (40 nm) | Ni5at%W (Abb. 5.1) zeigt neben den (00l)-Reflexen des SrTiO_3 | CaTiO_3 | Ni5at%W-Substrats die (00l)-Reflexe des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Dies lässt auf eine sehr gute *c*-Achsenorientierung und ein epitaktisches Wachstum der PLD-YBCO-Schicht schließen. Bei $2\theta = 39.65^\circ$ ist zusätzlich der (004)-Reflex des Y_2O_3 zu sehen. Die partielle Fremdphasenausscheidung von Y_2O_3 ist für PLD-YBCO-Schichten jedoch bekannt und unabhängig von den Eigenschaften des Substrats. Weiterhin sind für beide Schichtsysteme bei $2\theta = 22,45^\circ$ und $45,75^\circ$ die (h00)-Reflexe des monoklinen NiWO_4 zu sehen. Von NiWO_4 ist bekannt, dass es in der Grenzfläche von NiW-

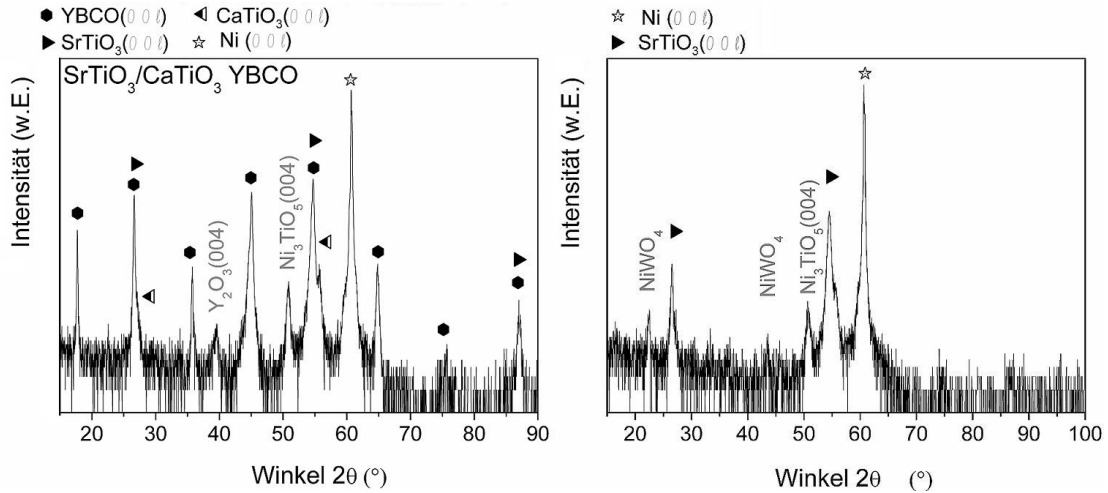


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme eines YBCO|SrTiO₃|CaTiO₃|Ni5at%W-Schichtsystems (links) und einer SrTiO₃|CaTiO₃|Ni5at%W-PLD-Prozess-Simulationsprobe (rechts)

Substraten und Pufferschichtarchitektur eine dünne Schicht ausbildet, die als zusätzliche, „natürliche“ Diffusionsbarriere wirkt [Kno05c, Leo03]. Bei $2\theta = 50,8^\circ$ ist bei beiden Schichtarchitekturen ein weiterer Reflex zu sehen, der einerseits dem (200)-Reflex des Gold zugeordnet werden kann, das als YBCO-Schutzschicht deponiert wurde, und andererseits dem (004)-Reflex des tetragonalen Ni₃TiO₅. Da dieser Reflex bei beiden Schichtarchitekturen auftritt und im Fall des YBCO|SrTiO₃|CaTiO₃|Ni5at%W-Schichtsystems stärker ausgeprägt ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser durch den Goldreflex überlagert wird. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen aufgrund des Nachweises von Ni₃TiO₅ und NiWO₄, dass die Pufferarchitektur mit einer Schichtdicke von ca. 220 nm keine effektive Diffusionsbarrierewirkung gegen O₂ aufweist. Dennoch sind hohe Intensitäten der (00l)-Reflexe des CaTiO₃ und des SrTiO₃ innerhalb des Röntgengraphen der Simulationsprobe zu beobachten, die im Vergleich zu unbehandelten SrTiO₃-Schichten keine Anzeichen einer Degradation aufweisen. (vgl. hierzu die Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.27). Dies könnte auch in Anbetracht der Tatsache, dass sich hier nicht das reine Nickeloxid gebildet hat, ein Anzeichen für die Ausbildung einer stabilen Zwischenschicht aus den genannten Nickelmischoxiden sein.

• Textureigenschaften

In Abbildung 5.2 sind neben der Ni(111)-, SrTiO₃(110)- und YBa₂Cu₃O_{7-δ}(102)-Polfigur, die dazugehörigen φ -scans und die ψ -scans des Ni(002), des SrTiO₃(002)

und des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(005)$ -Reflexes in Walzrichtung (WR) und quer dazu (QR) dargestellt. Die Polfiguren zeigen deutlich die vier Pole der gewünschten Würfellage. Es können auch in der logarithmischen Auftragung keine weiteren Texturkomponenten verzeichnet werden. Die Textur des Ni5at%W-Substrats wurde von der Pufferschicht aus $\text{CaTiO}_3|\text{SrTiO}_3$ auf die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht übertragen. Die epitaktisch gewachsenen Schichten weisen im Vergleich zum Ni5at%W eine deutlich verbesserte Orientierung auf. Dies ist an der Größe der Pole innerhalb der Polfigur zu erkennen, die beginnend bei der Ni(111)-Polfigur, noch deutlich elliptisch geformt sind und mit jeder weiteren Schicht kleiner und kreisförmig werden. Die Differenz der *in-plane*-Orientierung

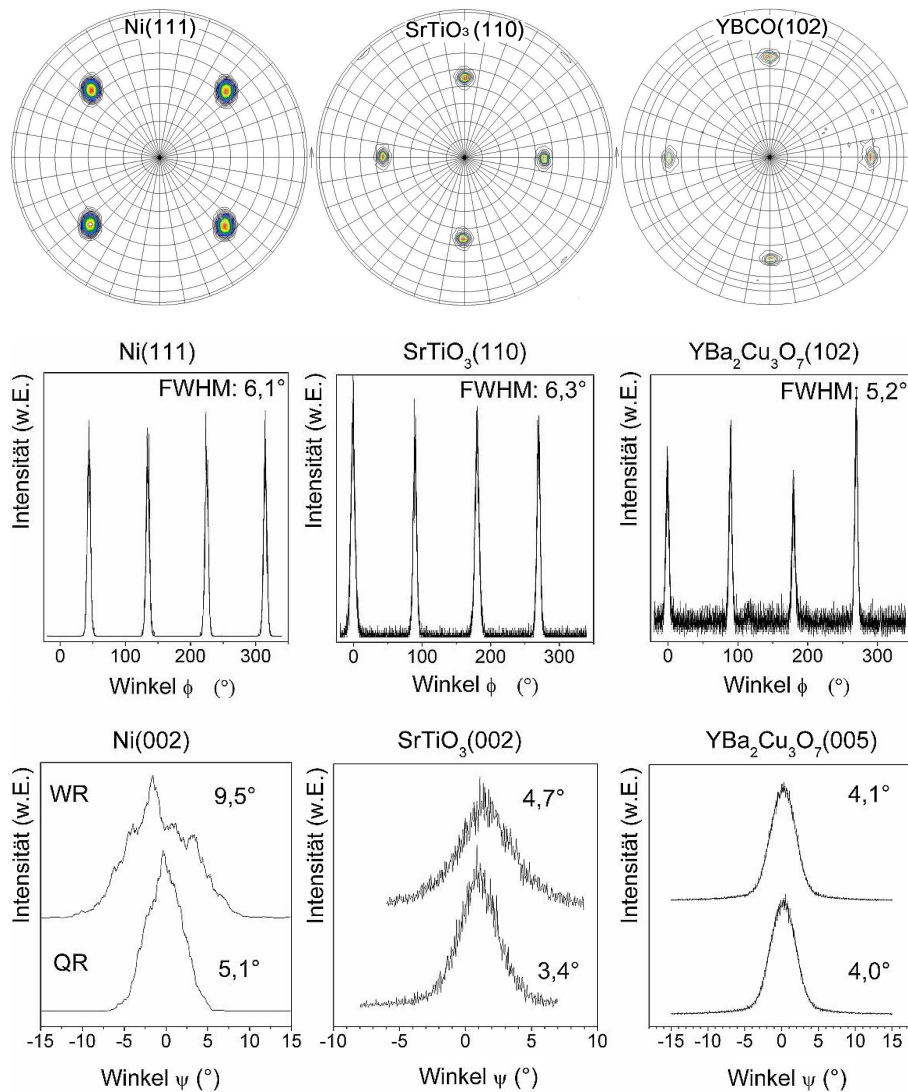


Abbildung 5.2: Polfiguren, ϕ - und ψ -scans des Ni5at%W-Substrats, der SrTiO_3 -Pufferschicht und nachfolgender $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht

$\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)} - \text{FWHM}_{\text{SrTiO}_3(110)}$ beträgt $0,20^\circ \pm 0,15^\circ$. Die gemittelte *out-of-plane*-Orientierung zeigt mit einer Differenz von $\Delta\text{FWHM}_{(\text{Ni}(111)-\text{SrTiO}_3(110))} = 3,25^\circ$ eine deutliche Verbesserung. Die *out-of-plane*-Orientierung der PLD-YBCO-Schicht stimmt für die betrachtete (005)-Ebenenschar unter Berücksichtigung eines absoluten Fehlers der Einzelmessung von $0,15^\circ$ sehr gut mit den Messwerten für SrTiO_3 überein. Die in-plane-Orientierung des YBCO nimmt mit $\text{FWHM}_{\text{YBCO}(102)} = 5,2^\circ \pm 0,18^\circ$ gegenüber der $\text{SrTiO}_3(110)$ -Orientierung einen deutlich geringeren Wert an. Aufgrund der vergleichbaren Gitterparameter und Kristallstruktur des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und des SrTiO_3 und der sich dadurch überlagernden Reflexe war es nötig, zunächst das mit SrTiO_3 beschichtete Ni5at%W-Substrat zu vermessen und nachfolgend die deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht zu charakterisieren. Da gemischte Netzebenen, wie beispielsweise die (100)- oder (010)-Ebenenscharen, aus messtechnischen Gründen für die Polfigurmessung nicht zugänglich sind, wurden höher indizierte Ebenen, die weder parallel noch senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind, vermessen. Die gewählte (102)-Ebenenschar des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ konnte als einzige separat von den Kristallebenen des SrTiO_3 mit einer genügend hohen Intensität aufgelöst werden. Aus geometrischen Gründen wurde die Orientierung verschiedener Netzebenen betrachtet, deren direkter Vergleich, wegen der unterschiedlichen Ordnung der Reflexe, nicht möglich ist. Ebenenscharen mit höherer Ordnung zeigen schlechtere Werte für die Halbwertsbreiten der Reflexe. Nach Specht *et al.* [Spe98] wird die Halbwertsbreite der in-plane-Orientierung aufgrund des anisotropen Charakters der *out-of-plane*-Orientierung des Ni überbewertet. Für Pufferschichtsysteme, die der durch das walztexturierte Ni vorgegebenen Orientierung verstärkt folgen, liegen die Halbwertsbreiten der wahren *in-plane*-Orientierung ca. 2° und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht ca. 3° unterhalb der experimentell bestimmten Messwerte [Kno05a]. Da sowohl die *in-plane* als auch die *out-of-Plane*-Orientierung die Halbwertsbreite des Peaks, der aus dem *Phi-scan* gewonnen wird bestimmen, kann die wahre *in-plane*-Orientierung W_{ND} über

$$W_\phi = [(W_{RD} \tan\chi \cos\phi)^2 + (W_{TD} \tan\chi \sin\phi)^2 + W_{ND}^2]^{1/2} \quad (5.1)$$

berechnet werden [Spe98]. Hierbei sind W_{RD} und W_{TD} Halbwertsbreiten der *out-of-plane*-Orientierung und W_ϕ die der *in-plane*-Orientierung, die unter einem Probenkippwinkel von $\psi = 90^\circ - \chi$ und der Verdrehung von ϕ gemessen werden. Die wahre *in-plane*-Orientierung der (110) SrTiO_3 -Ebenen wurde zu $W_{ND \text{ SrTiO}_3(101)} = 4,9^\circ$ und $W_{ND \text{ SrTiO}_3(011)} = 4,4^\circ$ bestimmt, wobei auch die wahre *in-plane*-Orientierung des YBCO sich auf $W_{ND \text{ YBCO}(102)} = 4,7^\circ$ und $W_{ND \text{ YBCO}(012)} = 4,0^\circ$ verbessert. Der Un-

terschied zwischen wahrer und experimentell bestimmter in-plane-Orientierung ist im Mittel für das betrachtete SrTiO_3 $\Delta\text{FWHM} = 1,7^\circ$ und nimmt für das YBCO einen Wert von $\Delta\text{FWHM} = 0,9^\circ$ an.

• Schichtmorphologie

Mittels FIB-Querschnittspräparation wurden zwei $\text{YBCO}|\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtsysteme untersucht, deren SrTiO_3 - Pufferschichten sich in der Schichtdicke unterscheiden (Abb. 5.3). Die mittels Multilagenbeschichtung deponierten SrTiO_3 -Pufferschichten wurden unter O_2 pyrolysiert und haben eine Schichtdicke von 90 nm (Abb. 5.3 (a)) und 180 nm (Abb. 5.3 (b)). In beiden Fällen beträgt die PLD-YBCO-Schichtdicke ca. 300 nm. Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten weisen eine glatte Grenzfläche zur darunter liegenden SrTiO_3 -Pufferschicht auf. Innerhalb der Bildauflösung ist keine Reaktionsschicht in der Grenzfläche zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zu beobachten. Bei den synthetisierten SrTiO_3 -Schichten ist ein einheitlicher Kontrast zu beobachten, der auf eine porenfreie Schicht hindeutet. In den gezeigten Querschnitten ist unterhalb der Pufferschichtarchitektur eine weitere Schicht zu erkennen, deren Schichtdicke zu ca. 200 nm bestimmt wurde und unabhängig von der Schichtdicke des Pufferaufbaus zu sein scheint. Diese Schicht basiert auf Nickel-Mischoxiden wie NiWO_4 und Ni_3TiO_5 , die zuvor mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurden (siehe Abb. 5.1). Die Mischoxidschichten weisen eine erhöhte Porosität auf, wobei die Poren eine Größe von bis zu 200 nm im Durchmesser annehmen. Diese Poren könnten aufgrund von Interdiffusion der Ti- und Ni-Atome entstanden sein, wobei sich Kirkendall-Löcher ausbildeten. Die Grenzfläche zwischen Mischoxidschicht und der Pufferarchitektur ist scharf zu erkennen. Poren, die sich in der Mischoxidschicht befinden, werden, wie

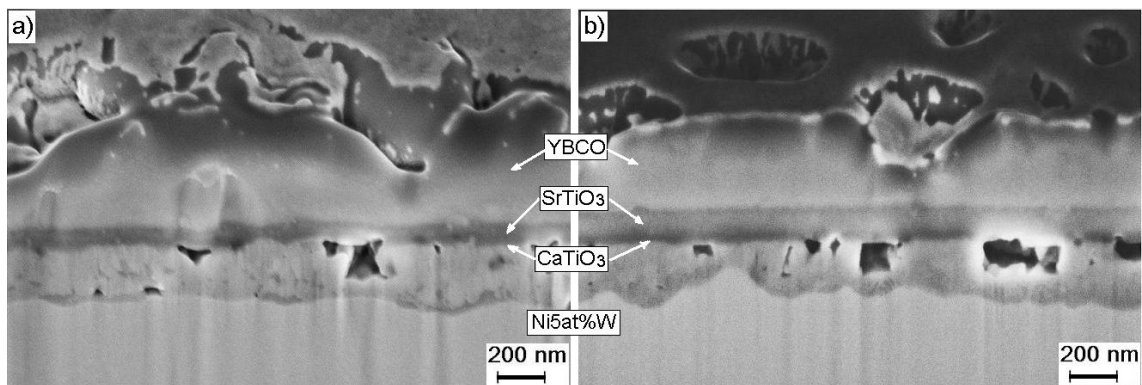


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen an FIB-Querschnitten von $\text{YBCO}|\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtarchitekturen mit (a) einer 90 nm und (b) 180 nm dicken SrTiO_3 -Pufferschicht

durch eine wohldefinierte Platte aus dem Pufferaufbau bestehend, geschlossen. Die Grenzflächen zum Nickel weisen eine Wellenstruktur auf, die in dem Sauerstoffangriff und der darauffolgenden Mischoxidschichtentstehung begründet liegt. Aufgrund der entstandenen Mischoxide kann im Hinblick auf die Morphologie der Pufferschichten keine limitierende Wirkung festgestellt werden. Vielmehr lässt die vergleichbare Schichtdicke der Mischoxidschichten den Schluss zu, dass diese die Sauerstoffdiffusion vermindern und hierdurch zusätzlich die Barrierewirkung der Pufferarchitektur verstärken.

• Supraleitender Stromtransport

An den zuvor beschriebenen Bandleiterarchitekturen wurde sowohl die Übergangstemperatur als auch die kritische Stromdichte bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern resistiv bestimmt. Zuvor wurden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten mit einer 30 nm - 50 nm dicken Schutzschicht (Au) mittels PLD beschichtet, die zudem zu einer besseren Kontaktierung dient. Mit Hilfe der Photolithographie und nachfolgendem Ar^+ -Ionenätzen wurden daraufhin Stege mit einer Strukturbreite von 500 μm und 800 μm Länge in die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht für eine Vierpunktmessung herausgearbeitet.

Aus Abb. 5.4 wird ersichtlich, dass die kritische Stromdichte mit steigender Pufferschichtdicke zunimmt. Während die kritische Stromdichte der YBCO-Schicht, die auf dem Ni5at%W-Substrat mit einer 90 nm dicken Pufferschicht deponiert wurde, im Eigenfeld einen Wert von $J_c = 0,85 \text{ MA cm}^{-2}$ annimmt, erreicht die auf der 180 nm dicken Pufferschicht deponierte YBCO-Schicht $J_c = 1.2 \text{ MA cm}^{-2}$ bei 77 K. Zu Vergleichszwecken ist weiterhin das $J_c(B)$ -Verhalten einer einkristallinen YBCO-Schicht dargestellt, deren J_c im Eigenfeld einen Wert von 2,6 MA cm^{-2} annimmt. Wie eingangs betrachtet, tritt bei Bandleitern auf Basis von biaxial texturierten Substraten eine Limitierung des kritischen Stromes auf. Dies kann mit der Orientierungsbeziehung der Körner bzw. mit der Beschaffenheit der Korngrenzen erklärt werden (siehe Kap. 2.1.2). Aufgrund des Korngrenzennetzwerks der Ni5at%W-Substrate und der Pufferschichten kann eine PLD-YBCO-Schicht keine höheren J_c -Werte als 30 - 50 % der kritischen Stromdichte von Einkristallschichten annehmen. Die Messergebnisse an PLD-YBCO-Schichten, die auf den Bandleitern deponiert wurden, liegen in diesem Bereich. Der Vergleich der Sprungtemperaturen zeigt jedoch für den Bandleiter mit einer 90 nm dicken SrTiO_3 -Pufferschicht bei $T_c = 88,9 \text{ K}$ einen mit $\Delta T_c = 1,4 \text{ K}$ vergleichsweise breiten Übergang (siehe Abb. 5.4(b)). Die Messungen wurden resistiv mit einem geringen Messstrom von 100 mA durchgeführt. Dies beinhaltet, dass

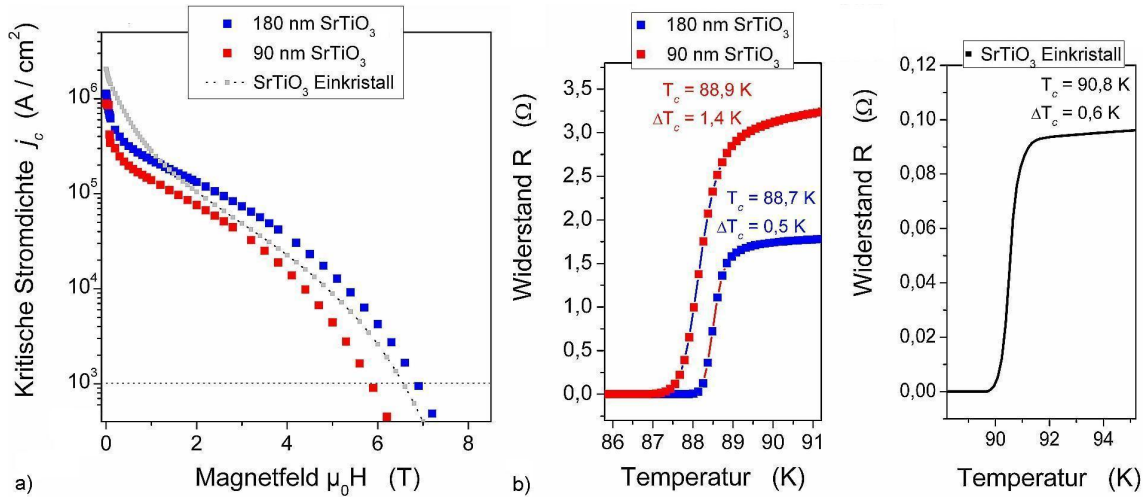


Abbildung 5.4: Ergebnisse der resistiven T_c -Messungen an PLD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten die auf $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Substraten deponiert wurden und dazugehörige kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Magnetflussdichte B bei 77 K im Vergleich zum $J_c(B)$ -Verhalten einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht, die auf einem $\text{SrTiO}_3(100)<001>$ -Einkristall deponiert wurde

der supraleitende Stromtransport nicht vollständig über den gesamten Querschnitt des strukturierten Stegs erfolgt, sondern in Abhängigkeit von der Orientierung benachbarter YBCO-Körner, deren chemischer Zusammensetzung und deren Stöchiometrie, über Strompfade verläuft. Hieraus wird ersichtlich, dass der supraleitende Stromtransport innerhalb dieser Stege auf den Strompfaden erfolgt, die die besten Voraussetzungen hierfür erfüllen. Aufgrund der vergleichbaren Textur der Puffer- und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten kann deshalb der breite Übergang und das hieraus resultierende geringe J_c im Eigenfeld auf die Nickeldiffusion zurückgeführt werden. Bei kleinen Magnetfeldern verläuft die $J_c(B)$ -Kurve des Bandleiters mit höherer SrTiO_3 -Schichtdicke erwartungsgemäß unterhalb der von der Einkristallschicht. Bis ca. 1,8 T wird der supraleitende Stromtransport durch die Orientierungsbeziehung der Korngrenzen limitiert. Ab ca. 1,8 T sind bei dem Bandleiter höhere J_c -Werte zu verzeichnen, die auf die pinnende Wirkung der Korngrenzen zurückgeführt werden. Bis 4 T ist das Verhalten der $J_c(B)$ -Kurven durch die Konfiguration der Korngrenzennetzwerke bestimmt und demnach unabhängig von den Eigenschaften der Pufferschicht. Hier wird allgemein von Korngrenzenpinning gesprochen. Oberhalb von 4 T, im Bereich, in dem nur noch die intrinsischen Eigenschaften der Körner Einfluss auf das Pinningverhalten der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten haben, verlaufen die $J_c(B)$ -Kurven für den Bandleiter mit einer 180 nm dicken SrTiO_3 -Pufferschicht im Vergleich zum Einkristall

ähnlich, wobei der Bandleiter bessere Pinningeigenschaften zeigt. Für das unterschiedliche Pinningverhalten könnte bei höheren Magnetflussdichten eine höhere Konzentration an Y_2O_3 , das prozessbedingt während der YBCO-Deposition mittels PLD ausgeschieden wurde, verantwortlich sein (vgl. hierzu XRD-Graphen in Abb. 5.1). Dies könnte einerseits in den variierenden Depositionsbedingungen der PLD-YBCO-Schicht begründet liegen (Laserenergie wegen Verunreinigung des Lasereintrittfensters nicht konstant für alle Schichten), andererseits zeigt die Grenzfläche zwischen YBCO und SrTiO_3 -Pufferschicht eine erhöhte Rauigkeit (vgl. FIB-Querschnitt Abb. 5.3), die das Wachstum und demnach die supraleitenden Eigenschaften des nachfolgend deponierten YBCO beeinflussen könnte. Einflüsse der Pufferschicht auf das Pinningverhalten der YBCO-Schichten werden nicht angenommen, da auf SrTiO_3 basierende Einkristalle für die YBCO-Deposition gebräuchliche Substrate sind und die Ausbildung von Reaktionsschichten, in Verbindung mit physikalisch deponierten YBCO-Schichten, unbekannt ist.

5.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / CaTiO_3 / Ni5at%W-Architektur

Im folgenden Kapitel soll anhand des (PLD-)YBCO(300 nm) | CaTiO_3 (250 nm) | Ni5at%W-Schichtsystems die Frage geklärt werden, ob eine Vereinfachung des Zweistoffsystems zu einem Einfachpuffer möglich ist.

• Strukturelle Eigenschaften

Das Röntgendiffraktogramm des YBCO | CaTiO_3 | Ni5at%W-Schichtsystems (Abb. 5.5) zeigt neben den (00l)-Reflexen des CaTiO_3 | Ni5at%W-Substrats die (00l)-Reflexe des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, was auf eine sehr gute *c*-Achsenorientierung und ein epitaktisches Wachstum der PLD-YBCO-Schicht schließen lässt. Bei $2\theta = 39.65^\circ$ sind zusätzlich der (004)-Reflex des Y_2O_3 , bei $2\theta = 22.45^\circ$ und 45.75° die (h00)-Reflexe des monoklinen NiWO_4 und bei $2\theta = 50,8^\circ$ der durch den (004)-Reflex des tetragonalen Ni_3TiO_5 überlagerte (200)-Reflex von Gold zu sehen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen aufgrund des Nachweises von Ni_3TiO_5 und NiWO_4 , dass die Pufferarchitektur mit einer Schichtdicke von ca. 250 nm keine effektive Diffusionsbarrierewirkung gegen O_2 aufweist. Diese Ergebnisse sind mit den am Zweistoffpuffersystem erhaltenen vergleichbar (siehe Kap. 5.1).

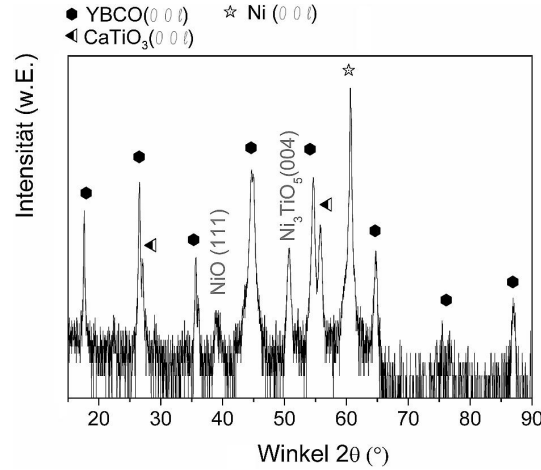


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramm eines $\text{YBCO}|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtsystems

• Textureigenschaften

In Abbildung 5.6 sind neben der $\text{Ni}(111)$ -, $\text{CaTiO}_3(110)$ - und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(102)$ -Polfigur die dazugehörigen φ -scans und die ψ -scans des $\text{Ni}(002)$, $\text{SrTiO}_3(002)$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(005)$ -Reflexes in Walzrichtung (WR) und quer dazu (QR) dargestellt. Auch hier wird anhand der 90° -Symmetrie der einzelnen Pole innerhalb der Polfiguren ersichtlich, dass der Texturübertrag, ausgehend von dem biaxial texturierten Ni5at%W-Substrat, zur YBCO-Schicht stattgefunden hat. Der *in-plane*-Orientierung $\text{FWHM}_{\text{Ni}(111)} = 6,2^\circ$ folgt eine Verschlechterung der CaTiO_3 -Orientierung auf $\text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(110)} = 6,8^\circ$, wobei die YBCO-Schicht mit $\text{FWHM}_{\text{YBCO}(102)} = 5,6^\circ$ die beste Orientierung zeigt. Anhand der *Psi*-scans ist zu erkennen, dass die *out-of-plane*-Orientierung sich, ausgehend vom $\text{Ni}(002)$ -Reflex von $\text{FWHM}_{\text{Ni}(002)} = 7,05^\circ$, zunächst beim CaTiO_3 auf $\text{FWHM}_{\text{CaTiO}_3(002)} = 5,1^\circ$ verbessert und für das YBCO einen mit $\text{FWHM}_{\text{YBCO}(005)} = 6,2^\circ$ schlechteren Wert annimmt. Bei der Betrachtung der Halbwertsbreitenverhältnisse von der *in-plane*- als auch *out-of-plane*-Orientierung des CaTiO_3 bzw. SrTiO_3 und des YBCO wird ersichtlich, dass beide Pufferschichten gleichermaßen ideale Bedingungen für ein epitaktisches Wachstum der YBCO-Schicht schaffen. Unterschiede ergeben sich jedoch hinsichtlich der Orientierung gegenüber dem Ni5at%W-Substrat, wobei das CaTiO_3 im Vergleich zum SrTiO_3 eine um ca. $1,05^\circ$ schlechtere *out-of-plane*- und um $0,5^\circ$ schlechtere *in-plane*-Orientierung hat, die sich auch auf die Orientierung des YBCO niederschlägt. Während die *in-plane*-Orientierung des YBCO auf CaTiO_3 -Substratoberflächen noch vergleichbare Werte mit denen annimmt, die auf SrTiO_3 -beschichteten Substraten deponiert wurden, wird

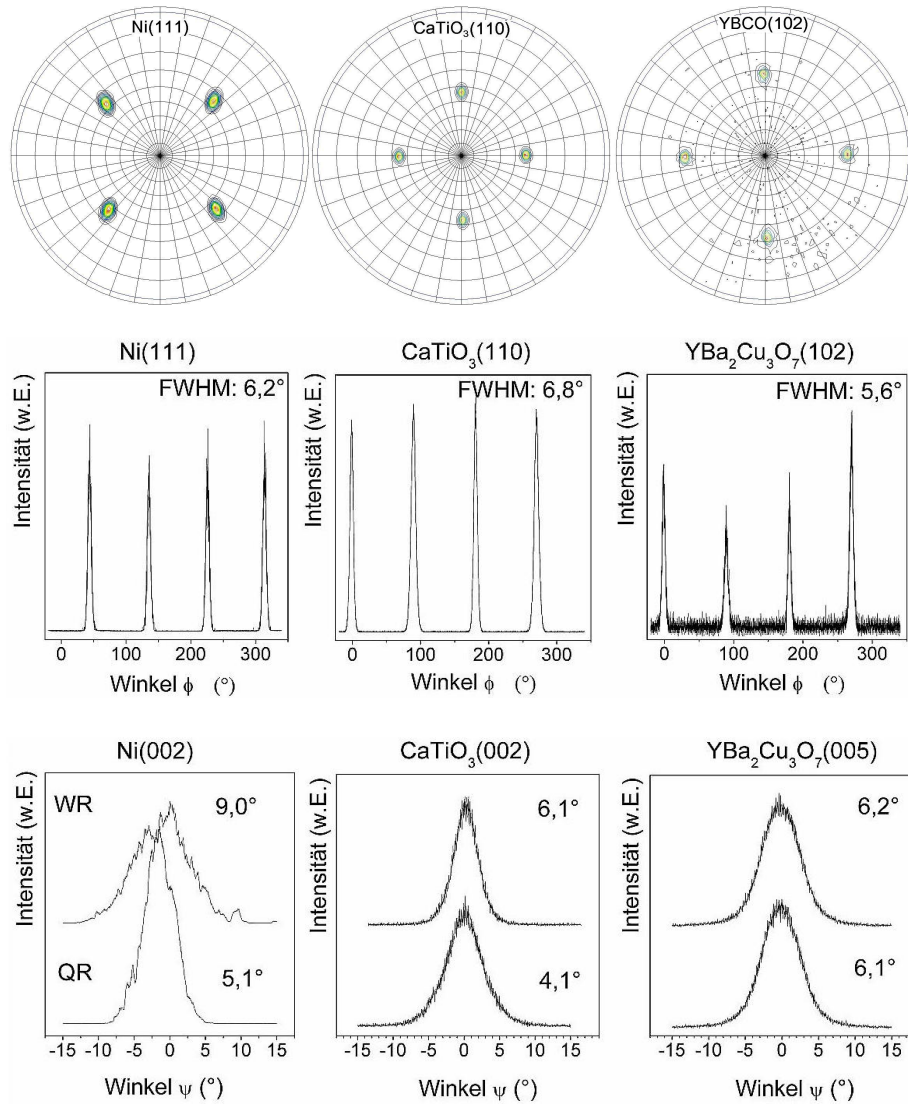


Abbildung 5.6: Polfiguren, ϕ - und ψ -scans des Ni5at%W-Substrats, der CaTiO₃-Pufferschicht und nachfolgender YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schicht

bei der *out-of-plane*-Orientierung ein Unterschied von 2,15° beobachtet. Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass das CaTiO₃ im vgl. zum SrTiO₃ schlechtere Substrateigenschaften für das epitaktische Schichtwachstum von YBCO aufweist, was in den unterschiedlichen Gitterparametern begründet liegt (vgl. Kap. 2.3).

• Supraleitender Stromtransport

Die kritische Stromdichte wurde mittels induktiver J_c -Messung bei 77 K ermittelt. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse eines J_c -Scans, der mit einem 10 mm x 10 mm Raster und der Schrittweite 1 mm aufgezeichnet wurde. Das maximale J_c , das hierdurch ermittelt wurde, lag bei 0,55 MA cm⁻² und ist hiermit um den Faktor 2 kleiner

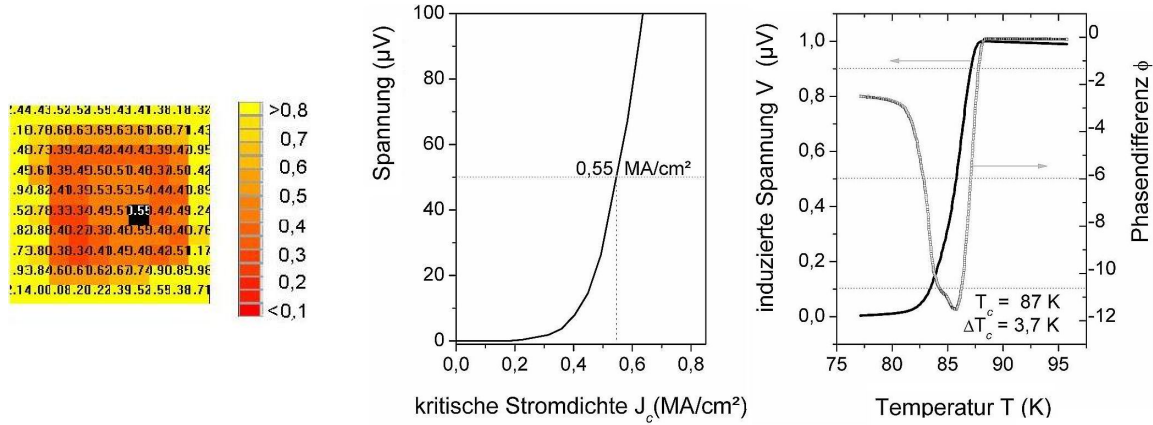


Abbildung 5.7: Induktive J_c - und T_c -Messung an einer (PLD) YBCO | CaTiO_3 | Ni5at\%W -Probe vlnr: Messfeld ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), ausgewähltes Messsignal, T_c -Werte

als die kritische Stromdichte der YBCO-Schichten, die auf der SrTiO_3 -Pufferschicht mit vergleichbarer Schichtdicke abgeschieden wurden. Anhand der induktiven T_c -Messungen wurde die Übergangstemperatur zu $T_c^{90} = 87 \text{ K}$ mit einer Übergangsbreite $\Delta T_c = 3,7 \text{ K}$ bestimmt.

Anhand der XPS-Tiefenprofilanalyse aus Abschnitt 4.4.2 (Abb. 4.34) konnte bereits gezeigt werden, dass die CaTiO_3 -Pufferschicht keine genügend hohe Barrierewirkung gegen die Ni-Diffusion aufweist. Die Reduktion der kritischen Übergangstemperatur als auch die relativ hohe Übergangsbreite bedingt das geringe J_c und korreliert mit der Ni-Diffusion. Eine weitere Ursache für die degradierte Übergangstemperatur und kritische Stromdichte kann in der Ca-Diffusion zu finden sein. Aus Arbeiten von Augieri und Weber *et al.* [Aug06, Web03] ist bekannt, dass Ca innerhalb des YBCO-Korns zu einer Reduktion der freien Ladungsträger führt, während eine geringe Ca-Konzentration innerhalb der YBCO-Korngrenzen die Korngrenzenleitfähigkeit verbessert. Als Ursache für die Reduktion der Sprungtemperatur wird in diesen Arbeiten die durch Ca veränderte Sauerstoffstöchiometrie innerhalb des YBCO angeführt. Anhand dieser Ergebnisse wird ersichtlich, dass das SrTiO_3 | CaTiO_3 | Ni5at\%W -Schichtsystem nicht durch ein CaTiO_3 -Einzelpufferschichtsystem der gleichen Schichtdicke ersetzt werden kann. Die Parameter der Wärmebehandlung während der YBCO-Deposition führen zu einer Degradation der Pufferschichtdicke (vgl. hierzu Kap. 4.4.2). Die ungenügende Barrierewirkung der CaTiO_3 -Pufferschicht gegen Ni-Diffusion sowie eine mögliche Ca-Diffusion ins YBCO wirken einer Anwendung als Pufferschicht entgegen.

6 MOD-TFA-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften von chemisch deponierten YBCO-Schichten dargestellt. Hierbei wird insbesondere auf den Einfluss von β -D-Pinningzentren eingegangen, die in Form von nanoskaligen Ausscheidungen während der YBCO-Schichtsynthese erzeugt werden. Als Substrat wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich SrTiO₃(001)[100]-orientierte Einkristalle eingesetzt, um die grundlegenden Eigenschaften solcher modifizierter YBCO-Schichten zu studieren. Eine Übertragung der erzielten Ergebnisse soll in Folgearbeiten auf Bandleiter, die auf biaxial texturierten Substraten basieren, geschehen.

6.1 Verwendete Präkursorlösung

Das Verfahren zur Herstellung der TFA-YBCO-Präkursorlösung zeigt das Flussdiagramm in Abb. 6.1 schematisch.

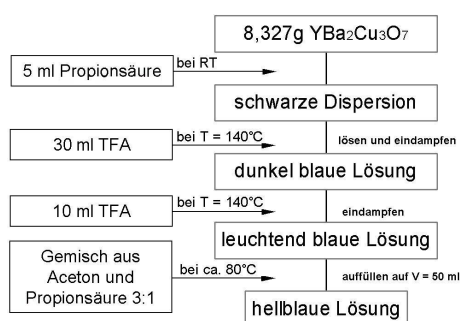


Abbildung 6.1: Synthese der Präkursorlösungen für MOD-TFA-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten

viskoses, dunkelblaues Gel bildete. Nachfolgend wurde dieser Schritt mit der Zuga-

Für die Synthese von 50 ml einer 0,25 M Lösung wurden 8,327 g YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Pulver eingewogen und zunächst Propionsäure hinzugegeben. Dies erfolgte, da bei der Verwendung der Trifluoressigsäure (TFA) mit einer starken exothermen Reaktion zu rechnen ist, die aufgrund einer Agglomeratbildung des sehr feinen Pulvers und mittels Verdünnen abgeschwächt werden kann. Nachfolgend wurden 30 ml der TFA zugegeben und die Lösung auf 140°C unter ständigem Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel TFA wurde verdampft, bis sich ein hoch-

be von 10 ml TFA wiederholt, wonach die Farbe der Lösung deutlich heller wurde und mit der Zugabe des Aceton/Propionsäuregemisches (Verhältnis 3:1) in ein leuchtendes Blau übergang. Aufgrund der verwendeten Chemie konnte die Toxizität herkömmlicher TFA-YBCO-Lösungen (da methanolfreier Präkursor) vermindert werden (vgl. [Fal02, Daw01]). Weiterhin ermöglichte die Wahl der Propionsäure, metallorganische Verbindungen, wie beispielsweise das Hf(IV)-2,4-Pentandionat, bereits bei Raumtemperatur zu lösen. Aus einer Arbeit von Hänisch *et al.* [Hän06] ist bekannt, dass während einer Multilagenabscheidung von YBCO und Hf mittels PLD BaHfO₃-Partikel ausgeschieden werden. Hieraus wird einerseits ersichtlich, dass YBCO keine Löslichkeit für Hf aufweist, andererseits kann darauf geschlossen werden, dass die Bildung des BaHfO₃ einer YBCO-Bildung gegenüber bevorzugt abläuft. Die Ergebnisse sollten aufgrund dieses Zusammenhangs auf den MOD-Prozess zu übertragen sein. Hierfür wurde der stöchiometrischen YBCO-Präkursorlösung Hf in Form von Hf(IV)-2,4-Pentandionat zugegeben.

6.2 Nanoskalige Fremdphasenausscheidungen im YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Der Einfluss der Hf Konzentration auf das Wachstum einkristalliner YBCO-Schichten wurde anhand von verschieden dotierten YBCO-Präkursorlösungen untersucht. Hierfür wurde die Hf Konzentration in der Lösung zu 0; 0,5; 1; 1,5 und 0,15 at% (bezogen auf das stöchiometrische YBCO-Pulver) eingestellt. Die SrTiO₃-Einkristalle wurden mit 0,3 cm s⁻¹ tauchbeschichtet und nachfolgend, gemäß dem Temperaturprofil in Kap. 2.2.1 (Abb. 2.7), wärmebehandelt. Abb. 6.2 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer YBCO-Schicht, die aus undotierter Lösung deponiert wurde, im Vergleich zu denen, die aus hafniumdotierten Präkursorlösungen hergestellt wurden. Neben den (00l)-Reflexen des YBCO und SrTiO₃ (mit K_{β} -Linien) ist bei allen Schichten zusätzlich der (004)Y₂O₃-Reflex zu sehen. Innerhalb der Röntgendiffraktogramme wird bei den YBCO-Schichten, die aus der dotierten Lösung beschichtet wurden, bei $2\theta = 50,16^\circ$ der (002)BaHfO₃-Reflex beobachtet. Da mit einem stöchiometrischen YBCO-Pulver gearbeitet und während der Wärmebehandlung das *c*-achsenorientierte BaHfO₃ ausgeschieden wurde, besteht die Möglichkeit, dass die Struktur des YBCO nicht stöchiometrisch vorliegt. Hierbei könnte sich partiell aufgrund des Ba-Defizits das Y₂O₃ bzw. das CuO₂ oder das Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} gebildet haben. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Hf innerhalb der BaHfO₃-Ausscheidungen partiell durch Y substituiert wur-

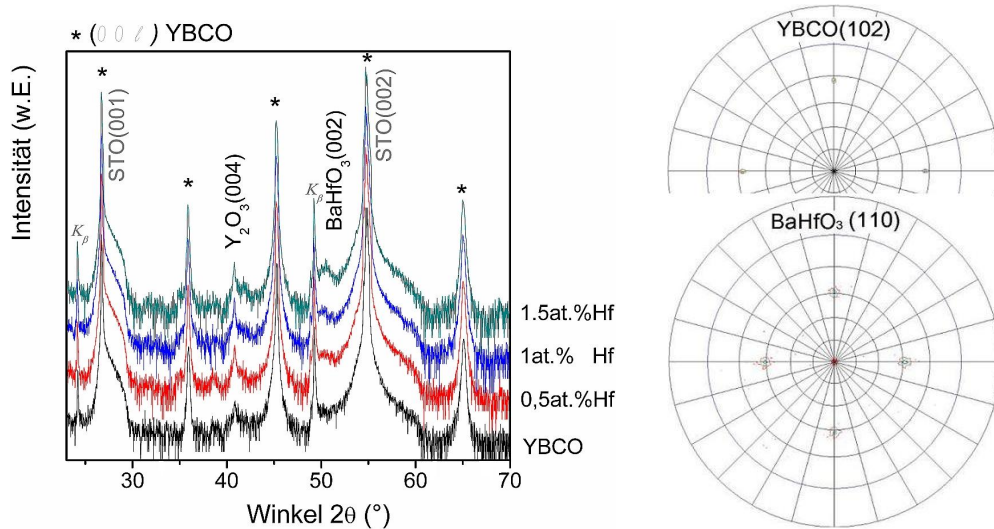


Abbildung 6.2: XRD: Röntgendiffraktogramme von YBCO mit BaHfO_3 in Abhängigkeit von der Hf-Konzentration der Präkursorlösung (links) und charakteristische (102)YBCO- und (110) BaHfO_3 -Polfiguren(rechts)

de und diese als $\text{Ba}(\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_3$ vorliegen. Innerhalb der Röntgendiffraktogramme ist mit steigendem Dotiergrad der Präkursorlösungen ein geringer Intensitätsanstieg der (004) Y_2O_3 -Reflexe zu beobachten, was darauf hindeutet, dass der durch die Bildung von BaHfO_3 entstandene Überschuss an Y durch die Bildung von Y_2O_3 kompensiert wird.

Aus den (002) BaHfO_3 -Reflexen konnte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung eine Mindestpartikelgröße von 7 nm abgeschätzt werden. Anhand der (102)YBCO-Polfigur und der des (110) BaHfO_3 in Abb. 6.2 wird deutlich, dass das YBCO und die BaHfO_3 -Nanopartikel in der (001)[100]-Epitaxierelation gewachsen sind. Während die *in-plane*-Orientierung des YBCO $\text{FWHM}_{(102)} = 1,1^\circ$ beträgt, konnte diese für BaHfO_3 zu $\text{FWHM}_{(110)} = 3,5^\circ$ bestimmt werden.

In Abb. 6.3 ist das Flächenintensitätsverhältnis der $\text{BaHfO}_3(002)/\text{YBCO}(004)$ -Reflexe und der aus den Röntgendaten ermittelte Gitterparameter c des YBCO in Abhängigkeit von der Dotierung der Präkursorlösung aufgetragen. Mit zunehmender Hf-Dotierung der Lösung korreliert ein linearer Anstieg der BaHfO_3 -Konzentration innerhalb der YBCO-Schichten. Der lineare Anstieg des Gitterparameters c könnte durch die unterschiedlichen Gitterparameter des YBCO ($a \approx b \approx 3,88 \text{ \AA}$) und des BaHfO_3 ($a = 4,17 \text{ \AA}$) erklärt werden. Aufgrund der bestehenden Epitaxierelation wird das YBCO in der a - b -Ebene gestaucht und in c -Richtung gestreckt. Diese Ergebnisse sind mit Daten vergleichbar, die an $\text{BaIrO}_3/\text{YBCO}$ -Multilagen erhalten wurden, deren Herstel-

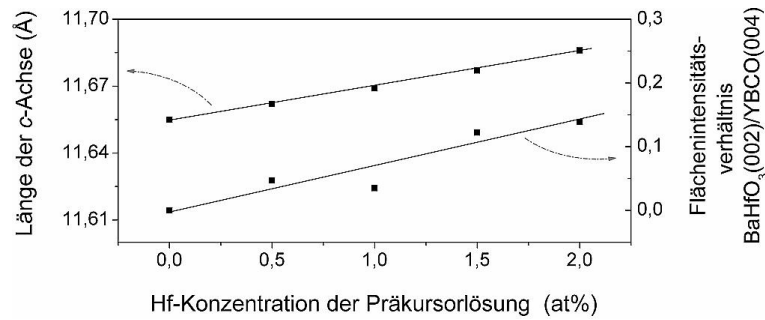


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Gitterparameters c und des Flächenintensitätsverhältnisses der BaHfO₃(002) / YBCO(004)-Reflexe von der Hf-Konzentration der Präkursorlösung

lung über PLD erfolgte [Hän05a, Hän06].

• Schichtmorphologie

Abbildung 6.4 zeigt Oberflächen von YBCO-Schichten, die aus den verschiedenen dotierten YBCO-Präkursoren hergestellt wurden. Mit steigender Hf-Konzentration wird eine Veränderung der Schichtmorphologie verzeichnet. Während die reine YBCO-Schicht tiefe Gräben und Poren aufweist, können mit steigender Hf-Konzentration ab 7,5 Vol% BaHfO₃ glatte und annähernd porenfreie YBCO-Schichten beobachtet

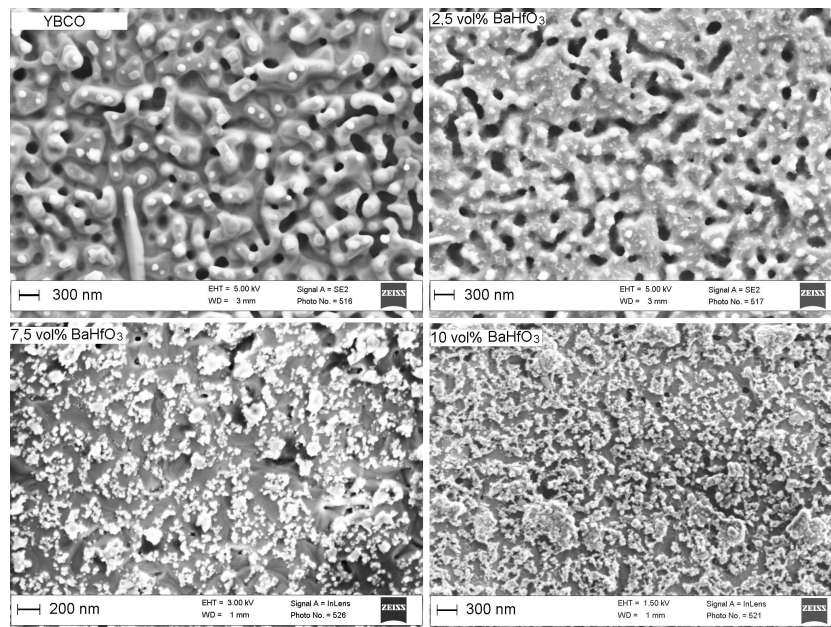


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen: Oberflächenmorphologie einer reinen YBCO-Schicht und von YBCO-Schichten mit 2,5 Vol%, 7,5 Vol% und 10 Vol% BaHfO₃

werden. An der Schichtoberfläche erscheinen bei der reinen YBCO-Schicht deutlich getrennte, globular und kubisch geformte Kristallite (heller Kontrast). Mittels EDX-Messungen konnten diese Kristallite als Kupferoxidsegregation identifiziert werden. Auf der Oberfläche der YBCO-Schicht mit 2,5 Vol% BaHfO_3 ist im Vergleich zur reinen YBCO-Schicht eine geringere Korngröße der Kupferoxidsegregation zu sehen, wobei diese zudem innerhalb der YBCO-Gräben auftreten. Die Verteilung des Kupferoxids könnte, unter Beachtung der BaHfO_3 -Bildung und der daraus resultierenden lokalen „Un“-Stöchiometrie des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Rückschlüsse auf die Lage der Nanopartikel zulassen. Mit steigendem Anteil an BaHfO_3 -Ausscheidungen nimmt die Größe der zunächst noch getrennten Kupferoxidsegregation zu und bildet bei weiterer Konzentrationserhöhung ein Netzwerk aus. Bei diesen Schichten können keine Gräben verzeichnet werden.

- **Mikrostrukturanalyse**

Die steigende Hf-Konzentration der Präkursorlösung wirkt sich weiterhin auf die Anzahl und die Verteilung der Nanopartikel innerhalb der YBCO-Schichten aus (siehe Abbildung 6.5). Die TEM-EDX-Karten aus Abb. 6.5 wurden an YBCO-Lamellen aufgenommen, die aus den mit 0,5 at%(a), 1 at%(b) und 2 at% (c) Hf-dotierten Präkursoren hergestellt wurden. Die EDX-Karten zeigen eine homogene Ba-Verteilung, während die Cu-Konzentration in Bereichen, in denen eine erhöhte Hf-Konzentration auftritt, reduziert ist. Hierdurch werden Lage und Dimension der BaHfO_3 -Partikel definiert. Während in Abb. 6.5(a) ca. 10 - 20 nm große Partikel mit einer statistischen Verteilung vorliegen, beträgt die Partikelgröße in Abb. 6.5(b) ca. 20 - 40 nm. Eine weitere Erhöhung der Hf-Konzentration führt ab 2at% Hf ($\hat{=}$ ca. 10 vol% BaHfO_3) zu Ausscheidungen, die sich durch die gesamte Schichtdicke von 200 nm erstrecken. Die Größe wird lateral zu ca. 50 nm abgeschätzt. Hierdurch wird der supraleitende Querschnitt sehr stark reduziert, was zudem in der Ausbildung einer netzartigen Struktur durch die BaHfO_3 -Ausscheidungen begründet liegt (vgl. DF-TEM- und REM-Aufnahmen). Eine sinnvolle Obergrenze, bei der aufgrund der 3D-Pinningzentren keine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften im Magnetfeld auftritt, kann demnach bei einer Dotierung unterhalb von 0,2 at% Hf bzw. 10 vol%- BaHfO_3 gezogen werden. Da die Informationstiefe bei den EDX-Messungen sehr hoch ist, können anhand dieser Karten keine präzisen Angaben über die Partikelgröße gemacht werden. Dennoch offenbart die vergleichende Darstellung ein mit zunehmender Konzentration deutlich verändertes Gefüge. Abbildung 6.6 zeigt hochaufgelöste TEM-Aufnahmen einer YBCO-Schicht mit 5 vol% BaHfO_3 . Die Ausscheidungen sind statistisch verteilt, wo-

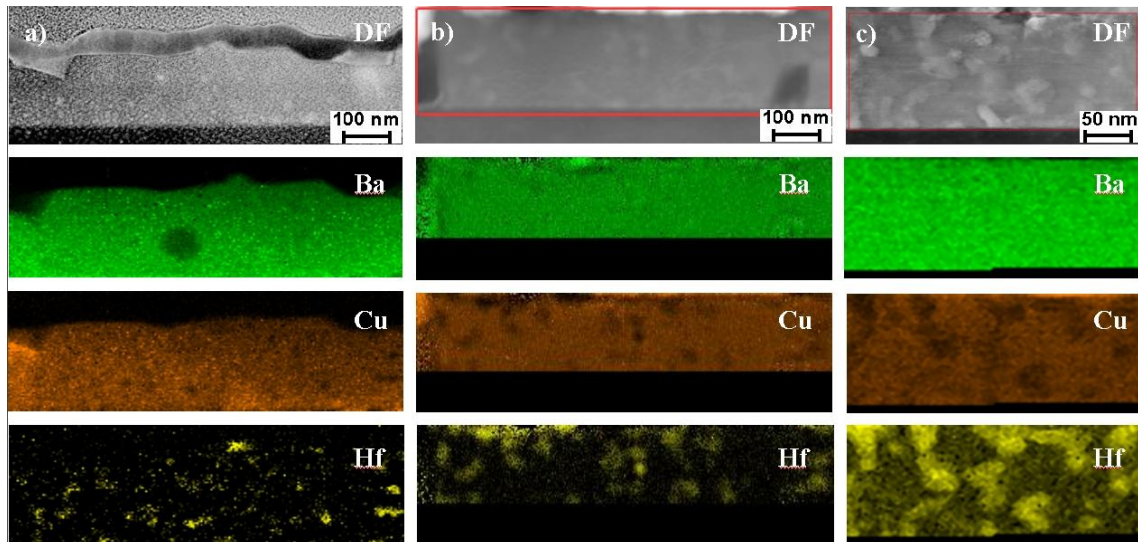


Abbildung 6.5: TEM-EDX: Kartographie der Elementverteilung von Ba, Cu und Hf sowie Dunkelfeldaufnahmen des gescannten Bereichs, gemessen an YBCO-Probenquerschnitten mit a) 0,5 at%, b) 1 at% und c) 2 at% BaHfO₃. Anzahl und Größe der BaHfO₃-Partikel nehmen mit steigender Hf-Konzentration zu. Abb. c) wurde im Vgl. zu a) und b) mit der halben Magnetisierung aufgenommen (Aufnahmen: T. Holesinger: *Los Alamos National Laboratory*)

bei einzelne BaHfO₃-Partikel am SrTiO₃-Substrat zu finden sind. Weiterhin erscheint die YBCO-Schicht frei von Stapelfehlern zu sein. Die Ausscheidungen sind epitaktisch mit einer „cube on cube“-Orientierung in die YBCO-Schicht eingebaut (siehe Fourier-Bild (Abb. 6.6 Mitte)). Die Partikelgröße beträgt ca. 20 nm. Anhand des Kontrasts der Netzebenen ist eine sehr geringe Anzahl an Versetzungen in der Grenzfläche zwischen YBCO und BaHfO₃-Ausscheidung zu erkennen. Weiterhin weist der dunklere Kontrast in dieser Grenzfläche auf Spannungen hin, die in den unterschiedlichen Git-

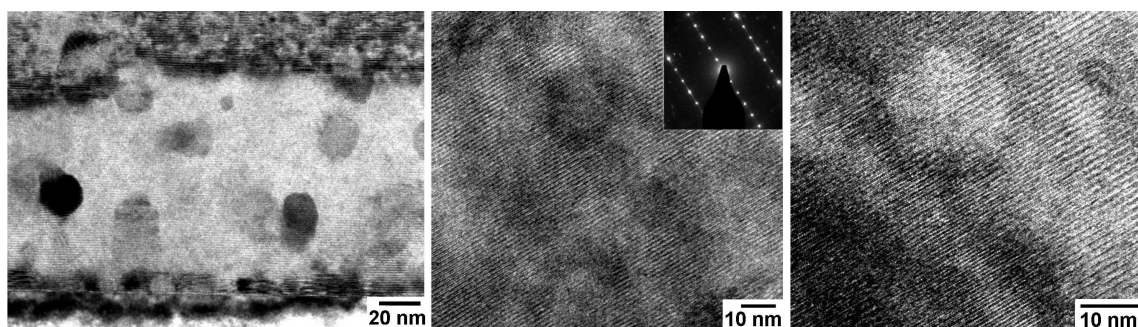


Abbildung 6.6: TEM: Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen der YBCO-Schicht mit 5 Vol%BaHfO₃. Die Nanoausscheidungen sind epitaktisch „cube on cube“ in die YBCO-Schicht gewachsen (Aufnahmen: T. Holesinger: *Los Alamos National Laboratory*)

terparametern von YBCO und BaHfO_3 begründet liegen (vgl. Expansion der c -Achse des YBCO in Abb.6.3).

Anhand von TEM-Untersuchungen sind Aussagen über einen größeren Probenquerschnitt oft schwierig zu treffen. Hierfür wäre eine Vielzahl von Untersuchungen nötig, die jeweils mit der zeitaufwendigen Querschnittspräparation verbunden sind. Auf der Grundlage dieser TEM-Untersuchungen bietet die EBSD-Analyse jedoch eine geeignete Möglichkeit, um einen großen Probenbereich hinsichtlich der Orientierungsverteilung von Nanopartikeln zu untersuchen. Abbildung 6.7 zeigt den Ausschnitt einer

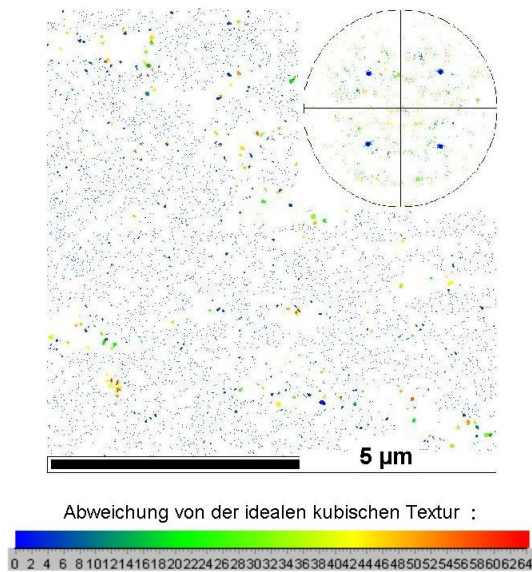


Abbildung 6.7: EBSD-Analyse: Orientierungsverteilung der BaHfO_3 -Partikel in YBCO und aus den EBSD-Daten ermittelte $\text{BaHfO}_3(111)$ -Polfigur.

sowohl die Orientierung der Kikuchi-Linien des YBCO als auch des BaHfO_3 aufgezeichnet. Der Ausschnitt der EBSD-Karte gibt mit Hilfe der Farbwertzuweisung einen Überblick über die Orientierungsverteilung des BaHfO_3 innerhalb des YBCO, das hier weiß dargestellt ist. Aus den TEM-Ergebnissen ging unter anderem eine BaHfO_3 -Partikelgröße von ca. 20 nm hervor, was der gewählten Schrittweite während der EBSD-Untersuchung entspricht. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass jeder einzelne farbige Punkt innerhalb der EBSD-Karte einem Nanopartikel mit einer Größe von ca. 20 nm entspricht. Während einzelne Punkte überwiegend blau gefärbt sind und demnach zur YBCO-Matrix eine Fehlorientierung $< 3^\circ$ aufweisen, zeigen grö-

EBSD-Karte, die an einer YBCO-Oberfläche mit 5 vol% BaHfO_3 aufgezeichnet wurde. Die YBCO-Oberfläche wurde zuvor mechanisch poliert. Hierfür wurde die am IFW-Dresden durch Frau T. Shapoval entwickelte Methode, wonach der Schichtabtrag mit Hilfe einer Politursuspension aus Al_2O_3 -Partikeln ($20\text{ }\mu\text{m}$) in Öl und einer rotierenden Polierscheibe erfolgt, verwendet. Durch diese Maßnahme konnte einerseits das segregierte CuO abgetragen und andererseits die Rauigkeit der Schicht, die einer quantitativen EBSD-Messung entgegen steht, vermindert werden. Die Schrittweite der Messpunkte wurde auf 16 nm festgelegt und ein Raster von 1000×1000 Messpunkten aufgezeichnet. Während der EBSD-Messung wurde

ßere farbige Bereiche andere Orientierungen. Große Nanopartikel ($\varnothing > 50$ nm) haben überwiegend eine Fehlorientierung von 18°-30° (grün) und 40°-45° (gelb). Die Fehlorientierung dieser Ausscheidungen spiegelt sich weiterhin in der aus den EBSD-Daten ermittelten (111)-Polfigur wider. Hier sind neben den vier symmetrisch angeordneten (111)-Polen, die auf epitaktisch eingebaute Partikel hindeuten, zudem eine Vielzahl von Orientierungen zu sehen, die überwiegend großen Ausscheidungen zugeordnet werden können. Bei der Betrachtung dieser Ausscheidungen fällt zudem auf, dass deren Umgebung an BaHfO₃-Partikeln verarmt ist. Dies deutet auf Diffusionsprozesse hin und könnte mit der Ostwaldreifung erklärt werden. Weiterhin wird hierdurch deutlich, dass die Größe der nanoskaligen Ausscheidungen durch eine zu kürzeren Glühzeiten optimierte Wärmebehandlung beeinflusst werden könnte.

6.3 Supraleitende Eigenschaften

Der Einfluss der nanoskaligen BaHfO₃-Ausscheidungen auf die supraleitenden Eigenschaften der YBCO-Schichten wurde mittels induktiver und resistiver Messungen untersucht. Da induktive Messmethoden im Vergleich zu resistiven Aufschluss über die Homogenität des Probenquerschnitts geben, wurde diese Messmethode zur Bestimmung der Sprungtemperatur T_c und Übergangsbreite ΔT_c genutzt. Die Sprungtemperatur und deren Übergangsbreite ist, wie in Abb. 6.8 dargestellt, nahezu unabhängig von der Hf-Konzentration. Die Übergangsbreiten liegen im Bereich von $\Delta T_c = 0,5 - 1,1$ K, was für die Homogenität der YBCO-Schichten spricht. In Abhängigkeit von der Hf-Konzentration konnte keine signifikante Reduktion der T_c -Werte festgestellt werden, wodurch innerhalb des YBCO-Kristallgitters eine Substitution von Y oder

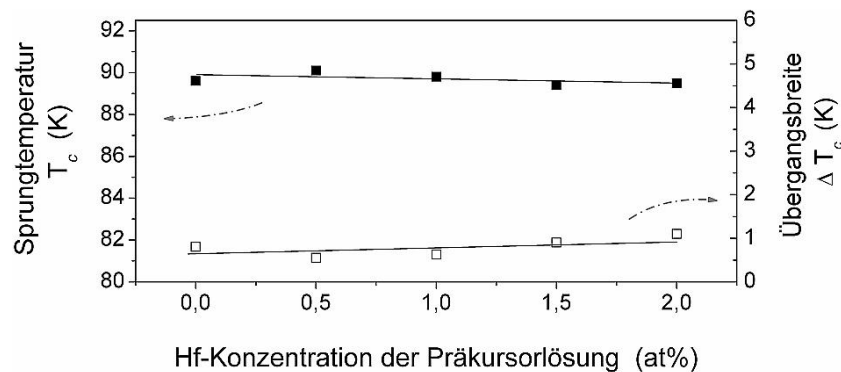


Abbildung 6.8: Abhängigkeit der Sprungtemperatur und der Übergangsbreite von der Konzentration an nanoskaligen BaHfO₃-Ausscheidungen im YBa₂Cu₃O_{7-δ}

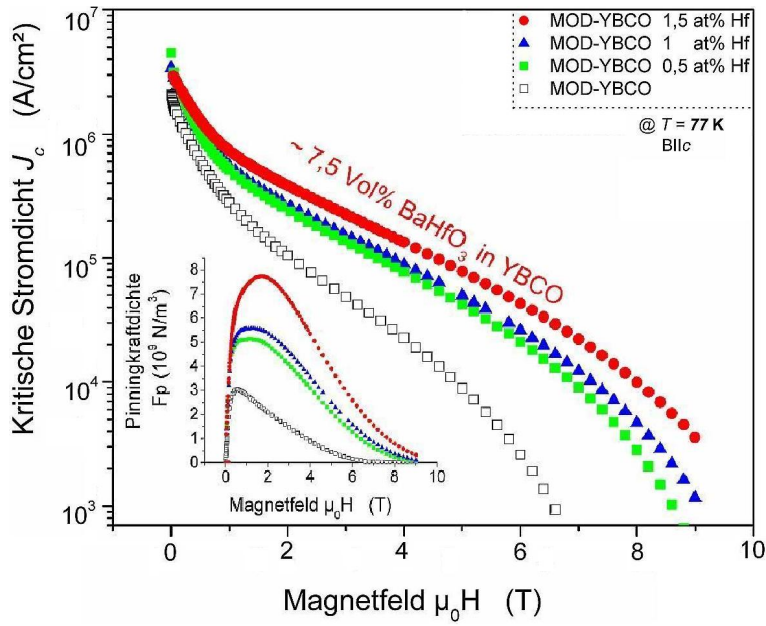


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Konzentration an nanoskaligen BaHfO_3 -Ausscheidungen einer reinen YBCO-Schicht und YBCO-Schichten mit 2,5 Vol%, 5 Vol% und 7,5 Vol% BaHfO_3 bei verschiedenen Magnetfeldern. Das Teilbild zeigt die dazugehörige Pinningkraftdichte.

Cu durch Hf ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 6.9 zeigt die Messwerte der resistiven J_c -Messungen, die an strukturierten Stegen mit $50\ \mu\text{m}$ Breite und $800\ \mu\text{m}$ Länge bei verschiedenen Magnetfeldern bis 9 T durchgeführt wurden. Die J_c -Messungen erfolgten mittels Vierpunktmessung mit einem Spannungskriterium von $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$. Neben einem starken Anstieg der Pinningkraftdichte bis zu $8\ \text{GN}/\text{cm}^3$ wird ein Anstieg des Irreversibilitätsfeldes auf Werte zwischen 9 T und 10 T beobachtet. Obwohl im Eigenfeld keine systematische Abhängigkeit der J_c -Werte erhalten wurde (J_{c0} im Bereich von $2,1\ \text{MA}/\text{cm}^2$ - $4,5\ \text{MA}/\text{cm}^2$), zeigen die $J_c(B)$ -Graphen bei höheren Magnetfeldern einen starken Anstieg der J_c -Werte, der mit dem Dotierungsgrad der YBCO-Präkursoren korreliert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Pinningeigenschaften von YBCO-Schichten aufgrund einer Dotierung der MOD-YBCO-Präkursorlösung systematisch verbessert werden können. Aufgrund der nanoskaligen Fremdphasenausscheidungen, die bei dem betrachteten Stoffsystem biaxial texturiert in die YBCO-Matrix eingebunden werden, konnte allgemein eine Erhöhung der kritischen Stromdichte in verschiedenen Magnetfeldern erreicht werden. Diese Ergebnisse sind mit den Arbeiten an BaZrO_3 vergleichbar, wobei anhand dieses Stoffsystems eine weitaus höhere Verbesserung des $J_c(B)$ -Verhaltens erreicht werden konnte [Gut07]. Eine Ursache für diesen Unterschied könnte darin zu finden sein, dass

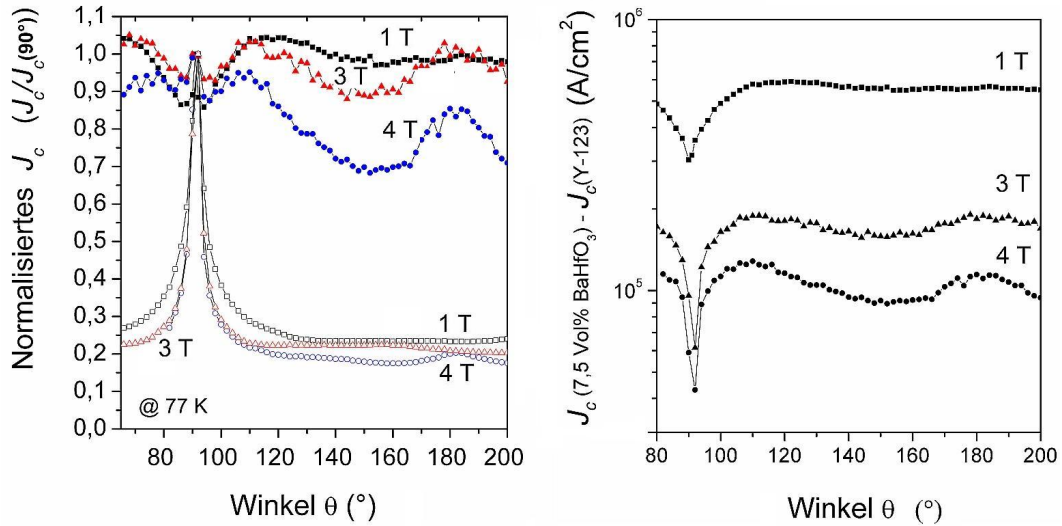


Abbildung 6.10: Anisotropie der auf J_c bei 90° normierten kritischen Stromdichte $J_c(\theta)$ für YBCO mit biaxial texturierten, nanoskaligen BaHfO₃ Ausscheidungen im Vergleich zu reinem YBCO und die absolute J_c -Erhöhung durch BaHfO₃-Ausscheidungen in Abhängigkeit vom Winkel

die BaZrO₃-Nanopartikel nicht kohärent innerhalb der YBCO-Schichten orientiert sind und hierdurch für Spannungsfelder, Versetzungen und Stapelfehler in der YBCO-Matrix sorgen. Diese Kristallbaufehler bilden einen zusätzlichen Beitrag, wodurch die Flussschläuche effektiver gepinnt werden. Die Pinningmechanismen sind im Einzelnen noch nicht geklärt und bedürfen für beide Stoffsysteme weiterer Analysen. Eine Aufklärung kann mit Hilfe detaillierter TEM-Untersuchungen in Verbindung mit PPMS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen, Magnetfeldern und über Rotatormessungen erfolgen.

Neben der kritischen Stromdichte selbst ist weiterhin ihre Winkelabhängigkeit für eine Anwendung in supraleitenden Spulen ausschlaggebend. In Abbildung 6.10 ist hierzu die normierte kritische Stromdichte einer reinen und einer YBCO-Schicht mit 7,5 vol% BaHfO₃ bei verschiedenen Magnetfeldern über dem Winkel θ zwischen Magnetfeld und c -Achse aufgetragen. Während die reine YBCO-Schicht in Magnetfeldern von 1 T - 4 T unter $B \parallel c$ nur etwa die 0,27 - 0,16-fache Stromtragfähigkeit von $B \parallel ab$ aufweist, bewirken die nanoskaligen BaHfO₃-Ausscheidungen ein über weite Winkelbereiche annähernd isotropes $J_c(B)$ -Verhalten. Die nanoskaligen Ausscheidungen bewirken eine Verbesserung der Pinningkräfte, die eine absolute J_c -Erhöhung von mehreren 10^5 A/cm² zur Folge haben (Abb. 6.10). Erst bei Feldern > 4 T zeigen sich in der J_c -Anisotropie Maxima für $B \parallel c$, wie sie für kolumnare Defektstrukturen typisch sind (Abb. 6.11). Für eine genaue Aufklärung dieser Defektstrukturen sind

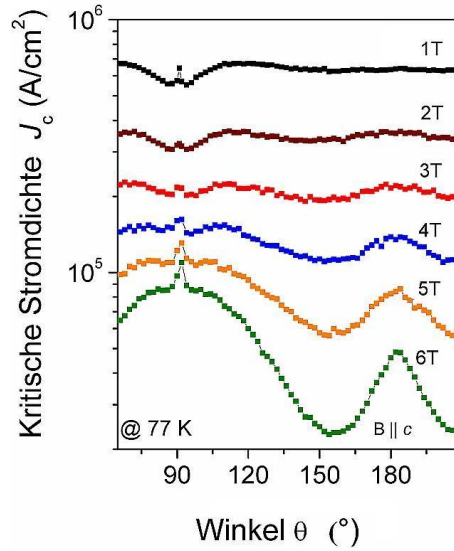


Abbildung 6.11: Anisotropie der kritischen Stromdichte $J_c(\theta)$ einer YBCO-Probe mit biaxial texturierten, nanoskaligen BaHfO_3 -Ausscheidungen bei Magnetfeldern von 1 T-6 T

dennoch detaillierte TEM-Untersuchungen notwendig. Solche Untersuchungen könnten an zuvor mittels PPMS vermessenen Stegen (mit möglichst geringer Stegbreite) erfolgen, wonach sich eine Zielpräparation mittels FIB anschließen und die lokalisierten Bereiche mittels TEM-Analyse untersucht werden sollten.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuer Schichtsysteme für die Realisierung biaxial texturierter hochtemperatursupraleitender Bandleiter. Bisher sind eine Vielzahl von Bandleiterarchitekturen bekannt, die sowohl durch physikalische Depositionsmethoden als auch mittels Abscheidung aus der chemischen Lösung hergestellt werden können. Während die Funktion von YBCO-Bandleitern mit Hilfe physikalischer Depositionsmethoden in den letzten Jahren demonstriert werden konnte, zeigen auf chemischem Wege deponierte Bandleiter schlechtere Eigenschaften. Seitens der Industrie besteht ein starkes Interesse, die hohen Produktionskosten, die im Hinblick auf physikalische Depositionsmethoden mit einem hohen Anlagenaufwand verbunden sind, anhand der kostengünstigen chemischen Synthese von Einzelschichten oder der gesamten Bandleiterarchitektur zu senken. Gelöst wurde diese Aufgabe innerhalb der vorliegenden Arbeit durch die Entwicklung metallorganischer Vorstufenlösungen zur Deposition von CaTiO_3 -, SrTiO_3 -Pufferschichten und supraleitender $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten.

Das thermische Zersetzungsverhalten und die thermisch induzierte Kristallisation metallorganischer Vorstufen zur Synthese von CaTiO_3 - und SrTiO_3 -Schichten sowie deren Schichtarchitekturen wurden in-situ mittels DSC und TGA an getrockneten Präkursorpulvern studiert. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurden hierbei Rückschlüsse auf die einsetzende Kristallisation gezogen. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Prozessgase auf das Zersetzungsverhalten der Präkursorpulver herausgearbeitet und mit der Schichtmorphologie korreliert. Anhand oberflächensensitiver Messmethoden wie AES und RHEED wurde die Oberflächenchemie und das Oberflächendesign der biaxial texturierten Ni5at%W-Substrate untersucht, um Rückschlüsse auf die Texturqualität der synthetisierten Pufferschichten zu ziehen. Die Realisierung des Bandleiters erfolgte mit Hilfe einer mittels gepulstem Laser deponierten YBCO-Schicht, um die Tauglichkeit der Pufferschichtarchitekturen als effektive Diffusionsbarriere und Tex-

turvermittler anhand der erzielten kritischen Stromdichte zu prüfen. Diese Ergebnisse wurden mit SIMS- und XPS-Tiefenprofilen, die an den Pufferschichtarchitekturen aufgezeichnet wurden, korreliert.

Die Deposition von YBCO-Schichten aus der metallorganischen Vorstufe erfolgte auf SrTiO₃-Einkristallen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nanoskalige Fremdphasenausscheidungen in die YBCO-Schicht auf Basis von BaHfO₃ eingebracht, um deren Eigenschaften als effektive Pinningzentren zu studieren. Die Eigenschaften der chemisch deponierten Schichtsysteme sowie der Bandleiterarchitektur wurden mit Röntgenbeugungsmethoden in der Bragg-Brentano-Geometrie und am Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die Güte der Oberflächentextur wurde anhand der Elektronenbeugung mittels RHEED und EBSD bewertet. Die Analyse der Schichtmorphologie erfolgte durch AFM- und REM-Untersuchungen sowie anhand der FIB-Querschnittspräparation. Die Charakterisierung der YBCO-Schichten erfolgte zusätzlich anhand von TEM-Untersuchungen.

Pufferschichten

Die entwickelten Präkursorlösungen basieren auf Ti-Isopropoxid, dem 2,4-Pentandion als Chelatbildner und Propionsäure als Lösungsmittel (bzw. Chelatbildner) hinzugegeben wurde. Als weitere Ionenquelle wurde für die Synthese von CaTiO₃-Schichten das Calcium-3-hydroxy-3-methyl butyrat bzw. Sr-Azetat für die Synthese des SrTiO₃ in einem molaren Verhältnis von Ca(Sr):Ti = 1:1 hinzugegeben. Beide Lösungen zeichnen sich durch Langzeitstabilität und hervorragende Benetzungseigenschaften aus. Die Kristallisation des SrTiO₃ bzw. CaTiO₃ aus den amorphen metallorganischen Vorstufenpulvern erfolgt bei 550°C - 570°C bzw. 580°C - 595°C. Diese Temperaturbereiche liegen bei den jeweiligen Päkursorschichten um 30°C - 40°C niedriger. RHEED-Messungen zeigen, dass die Kristallisation der Pufferschichten auf Perowskitbasis bei vergleichsweise geringen Temperaturen mit einer sehr hohen Reaktionskinetik verbunden ist. Die Pufferschichten weisen binnen weniger Minuten (bei $T_{krist.} \leq 550^\circ\text{C}$) die für ein epitaktisches Wachstum nachfolgender Beschichtungen wichtige Oberflächentextur auf. Herkömmliche Pufferschichtsysteme, wie beispielsweise La₂Zr₂O₇ oder CeO₂, kristallisieren bei weitaus höheren Temperaturen und zeigen die Oberflächentextur erst nach einer Wärmebehandlung von 1h bei 800°C - 900°C, weswegen eine kontinuierliche Produktion dieser Schichtsysteme mit hohen Kosten verbunden ist [Kno05b, Kno05a, Eng05]. Aufgrund der geringen Kristallisationstemperaturen der entwickelten Pufferschichtsysteme aus der metallorganischen Vorstufe wurde die Wahl

von Sauerstoff als Pyrolysegas möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Prozessgase während der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur der Pufferschichten herausgestellt. Eine Pyrolyse unter O_2 bewirkt porenfreie Schichten und korreliert mit einem im Vergleich zum $Ar5\%H_2$ veränderten thermischen Zersetzungsverhalten.

Höhere Glühtemperaturen bewirken bei beiden Schichtsystemen eine Zunahme von Kristallinität und Kornwachstum und eine Verbesserung der Textur, was sich durch die Geometrie der Röntgendiffraktometriegruppen und durch verminderte FWHM-Werte der *in-plane*- und *out-of-plane*-Orientierung äußert. Hinsichtlich des $Ni5at\%W$ -Substrats kann für beide Schichtsysteme bei vergleichbarer *in-plane*-Orientierung ($\Delta FWHM \approx 0,5^\circ$) eine verbesserte *out-of-plane*-Orientierung ($\Delta FWHM \approx 3^\circ$) festgestellt werden.

Im μm -Maßstab korreliert die Qualität der Textur synthetisierter Pufferschichten mit der Oberflächenchemie der $Ni5at\%W$ -Substrate, was anhand oberflächensensitiver Messmethoden wie AES, RHEED und EBSD gezeigt wird. Hierbei wird der Einfluss der $S c(2 \times 2)$ -Überstruktur des $Ni5at\%W$ -Substrats auf das epitaktische Schichtwachstum von $CaTiO_3$ -Schichten untersucht und anhand von einkristallinen Ni-Vergleichsproben der für ein epitaktisches Schichtwachstum limitierende Faktor herausgearbeitet. Für die Deposition von epitaktischen $CaTiO_3$ -Schichten ist eine oxidfreie und chemisch saubere $Ni5at\%W$ -Oberfläche essentiell, wobei die Ausbildung der $S c(2 \times 2)$ -Überstruktur ein epitaktisches Schichtwachstum nicht beeinflusst. Dies steht in Kontrast zu Arbeiten von Cantoni *et al.* [Can02, Can03], wonach für das epitaktische Schichtwachstum von Perowskitschichten auf Ni-Substraten die $S c(2 \times 2)$ -Überstruktur vonnöten ist.

Anhand von EBSD-Karten wird der Nachweis erbracht, dass die Texturverbesserung des Pufferschichtvolumens mit der Oberflächentextur korreliert. Weiterhin werden lokale Fehlorientierungen des $Ni5at\%W$ -Substrates teilweise durch die Deposition von $CaTiO_3 | SrTiO_3$ -Schichten ausgelöscht oder verringert. Hierfür wird die geringe Korngröße der einzelnen Pufferschichten verantwortlich gemacht, die über Kleinwinkelkorgrenzen lokale Fehlorientierungen ausgleichen und hierdurch die durch das Substrat vorgegebene Oberflächentextur mit verbesserter Orientierung nachbilden. Die anhand des $SrTiO_3 | CaTiO_3 | Ni5at\%W$ -Schichtsystems gewonnenen Ergebnisse wurden auf das $CaTiO_3 | Ni5at\%W$ -Schichtsystem übertragen, wodurch eine Vereinfachung des Zweistoffsystems zu einem Einfachschichtsystem gelang.

Während das $SrTiO_3 | CaTiO_3 | Ni5at\%W$ -Schichtsystem hervorragende Barriere eigen-

schaften bei den Prozessparametern der Wärmebehandlung von YBCO-Schichten aufweist, zeigt das $\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtsystem keine genügende Barrierewirkung gegen die Ni-Diffusion. Dies schlägt sich auf die supraleitenden Eigenschaften der (PLD)YBCO-Schichten nieder. YBCO-Schichten, die auf dem $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Substrat abgeschieden wurden, zeigen bei einer kritischen Übergangstemperatur von $\Delta T_c = 88,7$ K mit $\Delta T_c = 0,5$ K eine kritische Stromdichte von $J_c = 1,2$ MA cm⁻². Dies entspricht den für eine technische Anwendung angestrebten Werten. Bei dem (PLD)YBCO| $\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtsystem liegen diese Werte bei $\Delta T_c = 87$ K mit $\Delta T_c = 3,7$ K und $J_c = 0,55$ MA cm⁻², was auf die Ni-Diffusion zurückgeführt wird. Die Stromdichte könnte bei diesem Schichtsystem optimiert werden, was jedoch mit der Deposition dickerer CaTiO_3 -Pufferschichten und hierdurch, im Vergleich zum $\text{SrTiO}_3|\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at\%W}$ -Schichtsystem, mit einer höheren Anzahl von Prozessschritten sowie höheren Produktionskosten verbunden ist.

Chemisch deponierte YBCO-Schichtsysteme

Zur Synthese der YBCO-Präkursorlösung wurde das stöchiometrische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Pulver zunächst mit Hilfe von Trifluoressigsäure zu den jeweiligen Trifluorazetaten umgesetzt, die nach erfolgtem Eindampfen und Gelbildung in einem Aceton-Propionsäure-Gemisch gelöst wurden. Diese Lösung zeichnet sich einerseits durch eine Langzeitstabilität und andererseits durch eine gegenüber herkömmlichen Lösungen verminderte Toxizität aus, da auf Methanol als Lösungsmittel verzichtet werden kann. In der Präkursorlösung wurde Hf-2,4-Pentandionat in verschiedenen molaren Verhältnissen gelöst. Die auf $\text{SrTiO}_3(001)$ -Einkristallen deponierten und synthetisierten YBCO-Schichten zeigen in Abhängigkeit des Dotiergrades der Präkursorlösung mit Hf eine steigende BaHfO_3 -Konzentration. Weiterhin wird die ausgeschiedene BaHfO_3 -Phase epitaktisch in die YBCO-Schicht eingebaut. Die Fehlorientierung zum YBCO beträgt $\Delta\text{FWHM} < 2,4^\circ$. Diese Ergebnisse korrelieren mit EBSD-Messungen, wobei zudem noch ein geringer Anteil an fehlorientiertem BaHfO_3 nachgewiesen werden konnte. Hierbei liegen große Ausscheidungen (> 50 nm) zumeist fehlorientiert und kleine (< 20 nm) epitaktisch vor. Die Nanoausscheidungen folgen innerhalb der YBCO-Schicht einer statistischen Verteilung, was anhand von EBSD und TEM-Analysen gezeigt wird.

Transportmessungen an den YBCO-Schichten zeigen, dass der steigende Dotiergrad der Lösungen bzw. eine höhere Konzentration von fein verteilten BaHfO_3 -Nanoausscheidungen mit einer erhöhten Pinningkraftdichte korreliert. Weiterhin bewirken die

Nanoausscheidungen ein isotropes, also winkelnunabhängiges Verhalten der kritischen Stromdichte, was diese Schichten für die Anwendung in supraleitenden Spulen interessant werden lässt.

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich neue Fragestellungen und Aufgaben, die Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein können.

- Das (PLD)YBCO|SrTiO₃|CaTiO₃|Ni5at%W-Schichtsystem weist eine kritische Stromdichte von 1,2 MA cm⁻² auf. Hierdurch konnte die Funktionstüchtigkeit des Pufferschichtsystems nachgewiesen werden. Unter Verwendung der entwickelten Substrate für YBCO-Bandleiter sollen YBCO-Schichten mittels TFA-YBCO-Prozess hergestellt werden. Hierbei sind unter Umständen die Pufferschichtdicke sowie die Parameter der Wärmebehandlung des TFA-YBCO-Prozesses anzupassen.

- Die SIMS- und XPS-Tiefenprofile zeigen an den unter (PLD)YBCO-Prozessbedingungen nachbehandelten Proben eine erhöhte Interdiffusion von Ni, Ca und Ti in der CaTiO₃|Ni-Grenzfläche. Wie verhalten sich SrTiO₃-Schichten, wenn sie direkt auf dem Ni5at%W-Substrat abgeschieden wurden, bei gleicher Wärmebehandlung?

Aus Arbeiten von Dawley et al. [Daw02] ist bekannt, dass ein Nb-dotiertes SrTiO₃ mit Hilfe eines „rapid annealing“-Prozesses direkt auf biaxial texturierte Ni-Substrate deponiert werden kann. Dieser Prozess würde sich im Fall einer geringeren Interdiffusion, unter Verwendung des SrTiO₃ ohne CaTiO₃-Nukleationsschicht auf Ni5at%W, anbieten.

- Auf der Grundlage der hier verwendeten Präkursorchemie (metall-alkoxid-basierte Präkursoren) kann weiterhin die Entwicklung leitfähiger Pufferschichten geschehen. Hierfür kommen das Lanthanstrontiummanganat (LSMO) oder beispielsweise dotierte Strontiumtitanate (Nb-, La-dotiert) in Frage.
- Im Hinblick auf die YBCO-Deposition ist interessant, dass sich die Schichtmorphologie der YBCO-Schichten mit BaHfO₃-Ausscheidungen in Abhängigkeit von der BaHfO₃-Konzentration im Vergleich zu der reinen YBCO-Schicht verändert. Abgesehen von der CuO₂-Segregation an der Oberfläche, korreliert die höhere BaHfO₃-Konzentration mit glatten und dichteren Schichten. Die Ursache hierfür

könnte in dem deutlichen Cu-Überschuss begründet liegen, wobei dieser einerseits die Kristallisationstemperatur des YBCO und andererseits die Pyrolyseeigenschaften des Präkursors verändert. Die Aufklärung dieser Fragestellung kann anhand von stöchiometrischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Präkursoren erfolgen, denen eine unterschiedliche Konzentration an Cu als Überschuss zugegeben wird. Durch Abschreckversuche und nachfolgender Analyse mittels AFM, XRD und gegebenenfalls TEM könnte der YBCO-Prozess als solches für die Produktion glatter und dichter Schichten optimiert werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die β -Diketongruppen des Hf-2,4-Pentandionat teilweise oder ganz durch Fluoracetatgruppen der YBCO-Lösung ersetzt werden und mit Bestandteilen des YBCO-Präkursors reagieren. Hierdurch können die Pyrolyseeigenschaften der YBCO-Schicht verändert werden. Auch dies kann in Folgearbeiten auf die gleiche Weise untersucht werden.

- Für das optimale Pinnen von Flussschläuchen wäre eine Defektgröße von ca. 3 nm notwendig. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Partikel weisen jedoch eine Größe von ≥ 20 nm auf. Anhand von gezielten TEM-Untersuchungen, die sich an die verschiedenen Stadien der Pyrolyse und der Kristallisation anschließen, könnte eine Optimierung der Wärmebehandlung erfolgen. Weiterhin kann auf diese Weise der Einfluss von Chelatbildnern wie Acetylaceton oder Triethanolamin auf die Kristallisationstemperatur des YBCO und/oder des BaHfO_3 untersucht werden, wodurch eine Optimierung des Prozesses zu geringeren Partikelgrößen erfolgen kann.

Literaturverzeichnis

- [Abe02] P. Abel und G. Bozzolo. Calculation of thermal expansion coefficients of pure elements and their alloys. *Scripta Materialia*, 46, 557–562, 2002.
- [Abr57] A. A. Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *J. Phys. Chem. Solids.*, Pergamon Press Vol. 2, 199–208, 1957.
- [Ahn03] C. H. Ahn, J. M. Triscone und J. Mannhart. Electric field effect in correlated oxide systems. *Nature*, 424(6952), 1015–1018, 2003.
- [Aki03a] Y. Akin, Z. Aslanoglu, E. Celik, L. Arda, W. Sigmund und Y. S. Hascicek. Textured growth of multi-layered buffer layers on Ni tape by sol-gel process. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 13(2), 2673–2676, 2003.
- [Aki03b] Y. Akin, Z. Heiba, W. Sigmund und Y. Hascicek. Engineered oxide thin films as 100% lattice match buffer layers for YBCO coated conductors. *Solid state electronics*, 47, 2171–2175, 2003.
- [Ara01] T. Araki, Y. Takahashi, K. Yamagiwa, T. Yuasa, Y. Iijima, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Yamada und I. Hirabayashi. Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on buffered metal tapes fired at low temperature by MOD method using trifluoroacetate salts. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 2869–2872, 2001.
- [Ara02] T. Araki, I. Hirabayashi, J. Shibata und Y. Ikuhara. High critical current density scheme of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - films by metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Supercond. Sci. Technol.*, 15(6), 913–916, 2002.
- [Ara03] T. Araki und I. Hirabayashi. Review of a chemical approach to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors - metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Supercond. Sci. Technol.*, 16(11), R71–R94, 2003.
- [Aug06] A. Augieri, G. Celentano, L. Ciontea, V. Galluzzi, U. Gambardella, J. Halbritter, A. Mancini, T. Petrisor, A. Rufoloni und A. Vannozzi. Superconducting and normal state transport properties of epitaxial 10 at.% Ca substituted YBCO thin films. *Physica C*, 17–20, 437–438, 2006.
- [Bau99] M. Bauer, R. Semerad und H. Kinder. YBCO films on metal substrates with biaxially aligned MgO buffer layers. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9(2), 1502–1505, 1999.

- [Bed86] J. G. Bednorz und K. A. Müller. Possible high- t_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift Für Physik B-Condensed Matter*, 64(2), 189–193, 1986.
- [Bha00] A. S. Bhalla, R. Y. Guo und R. Roy. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26, 2000.
- [Bhu05] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Kang, D. F. Lee und K. Salama. Growth of epitaxial Y_2O_3 buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors by mod approach. *Physica C*, 422(3-4), 95–101, 2005.
- [Bri99] C. Brinker und G. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press INC, 1999.
- [Bro98] N. D. Browning, J. P. Buban, P. D. Nellist, D. P. Norton, M. F. Chisholm und S. J. Pennycook. The atomic origins of reduced critical currents at [001] tilt grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -thin films. *Physica C*, 294(3-4), 183–193, 1998.
- [Cai04a] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernandez und L. Schultz. High critical current density and its field dependence in mixed rare earth (Nd, Eu, Gd) $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 84(3), 377–379, 2004.
- [Cai04b] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernández und L. Schultz. Magneto-transport and flux pinning characteristics in $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Gd, Nd, Eu$) and $(Gd_{1/3}Eu_{1/3}Nd_{1/3})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ high- T_c superconducting thin films on $SrTiO_3(100)$. *Phys. Rev. B*, 69(10), 104531, 2004.
- [Cai04c] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch und L. Schultz. Direct evidence for tailorable flux-pinning force and its anisotropy in $RBa_2Cu_3O_{7-d}$ multilayers. *Phys. Rev. B*, 70, 212501–1–212501–4, 2004.
- [Cai04d] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch und L. Schultz. Superconductivity suppression and flux-pinning crossover in artificial multilayers of ternary $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Gd, Nd, \text{ and } Eu$). *Phys. Rev. B*, 70(6), 064504, 2004.
- [Cai05] C. Cai, J. Hänisch, R. Hühne, V. Stehr, C. Mickel, T. Gemming und B. Holzapfel. Structural and magnetotransport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Y_2O_3$ quasimultilayers. *J. Appl. Phys.*, 98, 123906–1–123906–6, 2005.
- [Can01] C. Cantoni, D. K. Christen, R. Feenstra, A. Goyal, G. W. Ownby, D. M. Zehner und D. P. Norton. Reflection high-energy electron diffraction studies of epitaxial oxide seed-layer growth on rolling-assisted biaxially textured substrate Ni(001): The role of surface structure and chemistry. *Appl. Phys. Lett.*, 79(19), 3077–3079, 2001.

- [Can02] C. Cantoni, D. K. Christen, L. Heatherly, M. M. Kowalewski, F. A. List, A. Goyal, G. W. Ownby, D. M. Zehner, B. W. Kang und D. M. Kroe-ger. Quantification and control of the sulfur $c(2 \times 2)$ superstructure on $100\langle 100 \rangle$ Ni for optimization of YSZ, CeO_2 , and $SrTiO_3$ seed layer texture. *J. Mater. Res.*, 17(10), 2549–2554, 2002.
- [Can03] C. Cantoni, D. K. Christen, A. Goyal, L. Heatherly, F. A. List, G. W. Ownby, D. M. Zehner, H. M. Christen und C. M. Rouleau. Growth of oxide seed layers on ni and other technologically interesting metal substrates: Issues related to formation and control of sulfur superstructures for texture optimization. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 13(2), 2646–2650, 2003.
- [Cav06] A. Cavallaro, F. Sandiumenge, J. Gazquez, T. Puig, X. Obradors, J. Arbiol und H. C. Freyhardt. Growth mechanism, microstructure, and surface modification of nanostructured ceo_2 films by chemical solution deposition. *Advanced Functional Materials*, 16(10), 1363–1372, 2006.
- [Cel99] E. Celik, J. Schwartz, E. Avci, H. J. Schneider-Muntau und Y. S. Hascicek. CeO_2 buffer layers for YBCO: Growth and processing via sol-gel technique. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9(2), 2264–2267, 1999.
- [Cel02] E. Celik und Y. S. Hascicek. Texturing influence of process parameters in sol-gel Tb_2O_3 buffer layers on ni tapes for ybco coated conductors. *Mater. Sci. Eng. B*, 96(3), 300–306, 2002.
- [Chi89] M. F. Chisholm und D. A. Smith. Low-angle tilt grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ superconductors. *Phil. Mag. A*, 59, 181–197, 1989.
- [Chi91] M. Chisholm und S. Pennycook. Structural origin of reduced critical currents at $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ grain boundaries. *Nature*, 351 (6321), 47–49, 1991.
- [Daw01] J. T. Dawley, P. G. Clem, M. P. Siegal, D. L. Overmyer und M. A. Rodriguez. Thick sol-gel derived $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 2873–2876, 2001.
- [Daw02] J. T. Dawley, R. J. Ong und P. G. Clem. Chemical solution deposition of $\langle 100 \rangle$ -oriented $SrTiO_3$ buffer layers on ni substrates. *J. Mater. Res.*, 17(7), 1678–1685, 2002.
- [Dim88] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F. K. LeGoues. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 61(2), 219–222, 1988.
- [Eic01] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. de Boer, B. Holzapfel, L. Schultz und U. Miller. Nickel-refractory metal substrate tapes with high cube texture stability. *Supercond. Sci. Technol.*, 14(3), 152–159, 2001.

- [Eic02] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, H. Wendrock, E. Maher, U. Miller und W. Prusseit. Highly cube textured Ni-W-RABiTS tapes for YBCO coated conductors. *Physica C*, 372-376, 814-817, 2002.
- [Eng05] S. Engel, K. Knoth, R. Huhne, L. Schultz und B. Holzapfel. An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO_2 cap layers on $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -buffered long lengths of biaxially textured ni-w substrates for ybco-coated conductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 18(10), 1385–1390, October 2005.
- [Fal02] M. Falter, W. Hässler, B. Schlobach und B. Holzapfel. Chemical solution deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films by dip coating. *Physica C*, 372, 46–49, 2002.
- [Fer02] L. Fernández, B. Holzapfel, F. Schindler, B. de Boer und L. Schultz. Grain boundary network transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film on biaxially textured metal substrates. *Physica C*, 372, 656–658, 2002.
- [Fer03] L. Fernández, B. Holzapfel, F. Schindler, B. de Boer, A. Attenberger, J. Hänsch und L. Schultz. Influence of the grain boundary network on the critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films grown on biaxially textured metallic substrates. *Phys. Rev. B*, 67(5), 052503, 2003.
- [Fäh98] S. Fähler. Der Einfluss der kinetischen Energie der Ionen auf das Wachstum laserdeponierter metallischer Schichten und Schichtpakete. *Universität Göttingen*, Dissertation, 1998.
- [Fis98] K. Fischer, T. Fahr, A. Hütten, U. Schlafer, M. Schubert, C. Rodig und H. P. Trink. Technology of Bi,Pb-2223 tape fabrication with ag and ag alloy sheaths for electric power systems. *Supercond. Sci. Technol.*, 11(10), 995–1000, 1998.
- [Gla01] G.M. Gladysza und K.K. Chawla. Coefficients of thermal expansion of some laminated ceramic composites. *Composites: Applied science and manufacturing*, Part A 32, 173–178, 2001.
- [Goy96a] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield und V. K. Sikka. High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals. *Appl. Phys. Lett.*, 69(12), 1795–1797, 1996.
- [Goy96b] A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Paranthaman, D. M. Kroeger, J. D. Budai, Q. He, F. A. List, R. Feenstra, H. R. Kerchner, D. F. Lee, E. Hatfield, P. M. Martin, J. Mathis und C. Park. Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS):

- A route towards high critical current density wire. *Appl. Supercond.*, 4(10-11), 403–427, 1996.
- [Gup88a] A. Gupta, E. I. Cooper, R. Jagannathan und E. A. Giess. Preparation of superconducting oxide-films from metal trifluoroacetate solution precursors. *Acs Symposium Series*, 377, 265–279, 1988.
- [Gup88b] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman und B. W. Hussey. Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors. *Appl. Phys. Lett.*, 52(24), 2077–2079, 1988.
- [Gur98] A. Gurevich und E. A. Pashitskii. Current transport through low-angle grain boundaries in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 57(21), 13878–13893, 1998.
- [Gut07] J. Gutierrez, A. Llodes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig und X. Obradors. Strong isotropic flux pinning in solution-derived $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nanocomposite superconductor films. *Nature Materials*, 6(5), 367–373, 2007.
- [Hab07] H. U. Habermeier. Thin films of perovskitetype complex oxides. *Materials Today*, 10, 34–43, 2007.
- [Hei89] K. Heine, J. Tenbrink und M. Thöner. High-field critical current density in $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_3O_{8+x}Ag$ wires. *Applied Physics Letters*, Volume 55, Issue 23, pp. 2441–2443, 1989.
- [Hüh01] R. Hühne, C. Beyer, B. Holzapfel, C. G. Oertel, L. Schultz und W. Skrotzki. Formation and destruction of cube texture in MgO films using ion beam assisted pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 90(2), 1035–1039, 2001.
- [Hüh07] R. Hühne, J. Eickemeyer, D. Selbmann, L. Schultz und B. Holzapfel. Improved critical current densities of coated conductors by high aspect ratio grains. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 17, 3239–3242, 2007.
- [Hil96] H. Hilgenkamp, J. Mannhart und B. Mayer. Implications of dx^2-y^2 symmetry and faceting for the transport properties of grain boundaries in high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 53(21), 14586–14593, 1996.
- [Hil98] H. Hilgenkamp und J. Mannhart. Superconducting and normal-state properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -bicrystal grain boundary junctions in thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 73(2), 265–267, 1998.
- [Hil99] H. Hilgenkamp, C. W. Schneider, B. Goetz, R. R. Schulz, A. Schmehl, H. Bielefeldt und J. Mannhart. Grain boundaries and critical currents - a new perspective. *Supercond. Sci. Technol.*, 12(12), 1043–1045, 1999.

- [Hir82] J. Hirth und J. Lothe. *Theory of dislocations*. Wiley New York, 1982.
- [Hän05a] J. Hänisch, C. Cai, R. Hühne, L. Schultz und B. Holzapfel. Formation of nanosized BaIrO₃ precipitates and their contribution to flux pinning in ir-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} quasi-multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 86(12), 122508, 2005.
- [Hän05b] J. Hänisch, C. B. Cai, V. S. Sarma, L. Schultz und B. Holzapfel. Transport measurements and jc simulations for RABiTS based coated conductors-doping and grain architecture. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15(2), 2794–2797, 2005.
- [Hän06] J. Hänisch, C. Cai, V. Stehr, R. Hühne, J. Lyubina, K. Nenkov, G. Fuchs, L. Schultz und B. Holzapfel. Formation and pinning properties of growth-controlled nanoscale precipitates in YBa₂Cu₃O_{7-δ} transition metal quasi-multilayers. *Supercond. Sci. Technol.*, 19(6), 534–540, 2006.
- [Hol00] B. Holzapfel, D. Verebelyi, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. Sales, R. Feenstra, D. Christen und D. P. Norton. Low angle grain boundary transport properties of undoped and doped Y123 thin film bicrystals. *Physica C*, 341-348(3), 1431–1434, 2000.
- [Hol01] B. Holzapfel, L. Fernández, F. Schindler, B. de Boer, N. Reger, J. Eickemeyer, P. Berberich und W. Prusseit. Grain boundary networks in Y123 coated conductors: Formation, properties and simulation. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 3872–3875, 2001.
- [Hol04] Samuel Holliday und Andrei Stanishevsky. Crystallization of CaTiO₃ by sol-gel synthesis and rapid thermal processing. *Surface & Coatings Technology*, 188, 741–744, 2004.
- [Huh07] R. Hühne, V. S. Sarma, D. Okai, T. Thersleff, L. Schultz und B. Holzapfel. Preparation of coated conductor architectures on Ni composite tapes. *Superconductor Science & Technology*, 20(7), 709–714, July 2007.
- [Iij92] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno und Y. Ikeno. In-plane aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin-films deposited on polycrystalline metallic substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 60(6), 769–771, 1992.
- [Jag92] K. Jagannadham und J. Narayan. Depression of order parameter and effect on grain-boundary critical current density. *Mater. Sci. Eng. B*, 14(2), 214–226, 1992.
- [Jor87] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang und M. S. Kleefisch. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Phys. Rev. B*, 36(7), 3608–3616, 1987.

- [Kaw98] J. Kawashima, Y. Yamada und I. Hirabayashi. Critical thickness and effective thermal expansion coefficient of YBCO crystalline film. *Physica C*, 306(1-2), 114–118, 1998.
- [Kno05a] K. Knoth. Chemisch abgeschiedene Lanthanzirkonatpufferschichten auf technischen substraten zur realisierung von Yttriumbariumkupferoxidbandleitern. *Dissertation an der Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität Dresden*, ISBN 3-86537-888-9, 44–45, 2005.
- [Kno05b] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, L. Schultz und B. Holzapfel. Highly textured $La_2Zr_2O_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition. *Superconductor Science & Technology*, 18(3), 334–339, March 2005.
- [Kno05c] K. Knoth, B. Schlobach, R. Huhne, L. Schultz und B. Holzapfel. $La_2Zr_2O_7$ and Ce-Gd-O buffer layers for ybco coated conductors using chemical solution deposition. *Physica C-Superconductivity And Its Applications*, 426, 979–984, October 2005.
- [Kno07] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, L. Schultz und B. Holzapfel. Detailed investigations on $La_2Zr_2O_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition. *Acta Materialia*, 55(2), 517–529, January 2007.
- [Lan96] F. F. Lange. Chemical solution routes to single-crystal thin films. *Science*, 273(5277), 903–909, 1996.
- [Leo03] K. J. Leonard, S. Kang, A. Goyal, K. A. Yarbrough und D. M. Kroeger. Microstructural characterization of thick $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on improved rolling-assisted biaxially textured substrates. *J. Mater. Res.*, 18(7), 1723–1732, 2003.
- [Lob03] P. Lobmann und P. Rohlen. Industrial processing of TiO_2 thin films from soluble precursor powders. *GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 76(1), 1–7, 2003.
- [Man87] P. M. Mankiewich, J. H. Scofield, W. J. Skocpol, R. E. Howard, A. H. Dayem und E. Good. Reproducible technique for fabrication of thin films of high transition temperature superconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 51(21), 1753–1755, 1987.
- [Man98] J. Mannhart und H. Hilgenkamp. Possible influence of band bending on the normal state properties of grain boundaries in high- T_c superconductors. *Mater. Sci. Eng. B*, 56(2-3), 77–85, 1998.
- [MD04] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley und D. E. Peterson.

- Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$. *Nature Materials*, 3(7), 439–443, 2004.
- [MD05] J. MacManus-Driscoll, S. Foltyn, B. Maiorov, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, Y. Lin, M. E. Hawley, M. P. Maley und D. E. Peterson. Rare earth ion size effects and enhanced critical current densities in $\text{Y}_{2/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors. *Appl. Phys. Lett.*, 86(3), 032505, 2005.
- [Met01] R. Metzger, M. Bauer, K. Numssen, R. Semerad, P. Berberich und H. Kinder. Superconducting tapes using isd buffer layers produced by evaporation of MgO or reactive evaporation of magnesium. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 2826–2829, 2001.
- [Moe93] B. H. Moeckly, D. K. Lathrop und R. A. Buhrman. Electromigration study of oxygen disorder and grain-boundary effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -thin films. *Phys. Rev. B*, 47(1), 400–417, 1993.
- [Mol06] L. Molina, K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel und O. Eibl. Chemically deposited $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for ybco-coated conductors: film growth and microstructure. *Supercond. Sci. Technol.*, 19(11), 1200–1208, 2006.
- [Nak98] H. Nakagawa, T. Takamasu, N. Miura und Y. Enomoto. Dc and ac magnetoresistance measurement technique for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films in megagauss fields. *Physica B*, 246-247, 429–432, 1998.
- [Nor96] D. Norton, A. Goyal, J. Budai, D. Christen, D. Kroeger, Q. He E. Specht, B. Saffian, M. Paranthaman, C. Klabunde, D. Lee, B. Sales und F. List. Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ on biaxially textured Nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density. *SCIENCE*, 274 (5288), 755–757, NOV 1 1996.
- [Par01a] M. Paranthaman, T. G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D. B. Beach, A. Goyal, F. A. List, D. F. Lee, X. Cui, S. W. Lu, B. Kang, E. D. Specht, P. M. Martin, D. M. Kroeger, R. Feenstra, C. Cantoni und D. K. Christen. Fabrication of long lengths of YBCO coated conductors using a continuous reel-to-reel dip-coating unit. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 3146–3149, 2001.
- [Par01b] M. P. Paranthaman, T. G. Chirayil, F. A. List, X. T. Cui, A. Goyal, D. F. Lee, E. D. Specht, P. M. Martin, R. K. Williams, D. M. Kroeger, J. S. Morrell, D. B. Beach, R. Feenstra und D. K. Christen. Fabrication of long lengths of epitaxial buffer layers on biaxially textured nickel substrates using a continuous reel-to-reel dip-coating unit. *J. Amer. Cer. Soc.*, 84(2), 273–278, 2001.
- [Par02] M. P. Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, D. B. Beach, A. Goyal, D. F. Lee, B. W. Kang, L. Heatherly, E. D. Specht, K. J. Leonard, D. K.

- Christen und D. M. Kroeger. Bulk solution techniques to fabricate high j_c YBCO coated conductors. *Physica C*, 378-381, 1009–1012, 2002.
- [Par05a] M. P. Paranthaman, T. Aytug, H. Y. Zhai, L. Heatherly, A. Goyal und D. K. Christen. Growth of YBCO films on MgO-based rolling-assisted biaxially textured substrates templates. *Supercond. Sci. Technol.*, 18(3), 223–228, 2005.
- [Par05b] M. P. Paranthaman, S. Sathyamurthy, M. S. Bhuiyan, A. Goyal, T. Kodenkandath, X. Li, W. Zhang, C. L. H. Thieme, U. Schoop, D. T. Verebelyi und M. W. Rupich. Improved YBCO coated conductors using alternate buffer architectures. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15(2), 2632–2634, 2005.
- [Poo95] C. Poole, A. F. Horacio und R. J. Ceswick. Superconductivity. *Academic Press, San Diego, London*, 1995.
- [Rei01] K. Reichmann, T. Schneller, S. Hoffmann-Eifert, U. Hasenkov und R. Wasser. Morphology and electrical properties of SrTiO₃-films on conductive oxide films. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1597–1600, 2001.
- [Rhy89] J. Rhyner und G. Blatter. Limiting-path model of the critical current in a textured YBa₂Cu₃O_{7-x} film. *Phys. Rev. B*, 40(1), 829–832, 1989.
- [Ros91] J. Rossatmignod, L. Regnault, C. Vettier, P. Burlet, J. Henry und G. Lapertot. Investigation of the spin dynamics in YBa₂Co₃O_{6+x} by inelastic neutron-scattering. *Physica B*, 169(1-4), 58–65, February 1991.
- [Roy69] R. Roy. Gel route to homogeneous glass preparation. *Journal of the American Ceramic Society-Discussions and Notes*, 52, 344, 1969.
- [Sat00] S. Sathyamurthy und K. Salama. Fabrication of y123 coated conductors using metal organic decomposition process. *Physica C*, 341-348, 2479–2480, 2000.
- [Sat01] S. Sathyamurthy und K. Salama. Application of solution deposition to fabricate Y-Ba-Cu-O coated conductor. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11(1), 2935–2938, 2001.
- [Sch97a] R. W. Schwartz. Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chem. Mater.*, 9(11), 2325–2340, 1997.
- [Sch97b] R. W. Schwartz, J. A. Voigt, B. A. Tuttle, D. A. Payne, T. L. Reichert und R. S. DaSalla. Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films. *J. Mater. Res.*, 12(2), 444–456, 1997.

- [Sch99] R. W. Schwartz, P. G. Clem, J. A. Voigt, E. R. Byhoff, M. Van Stry, T. J. Headley und N. A. Missert. Control of microstructure and orientation in solution-deposited BaTiO_3 and SrTiO_3 thin films. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82(9), 2359–2367, 1999.
- [Sch00] F. Schindler. Simulation und Messung kritischer Ströme in Korngrenzen-netzwerken biaxial texturierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten. *Technische Universität Dresden*, Diplomarbeit, 2000.
- [Shi93] Wei-Heng Shih, Qing Lu und W. Y. Shih. Crystallization behavior in precursor-modified sol-gel lead titanate powders. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 284, 481–468, 1993.
- [Spe98] E. D. Specht, A. Goyal, D. F. Lee, F. A. List, D. M. Kroeger, M. Paranthaman, R. K. Williams und D. K. Christen. Cube-textured nickel substrates for high-temperature superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 11(10), 945–949, 1998.
- [Sup06] SuperPower. Superconductivity for electric systems. *Annual DOE Peer Review*, July 25–27, 1–71, 2006.
- [Wal96] J. WalDRAM. Superconductivity of metals and cuprates. *Institute of Physics Publishing*, Techno House, Redcliffe Way, 1996.
- [Web03] A. Weber, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, B. Schey, M. Kuhn, R. Nies, B. Utz und H. W. Neumueller. Ca-doping-induced enhancement of the critical currents of coated conductors grown by ion-beam-assisted deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 82(5), 772–774, 2003.
- [Wol93] D. A. Wollman, D. J. Vanharlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg und A. J. Leggett. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc squids. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13), 2134–2137, 1993.
- [Yos04] M. Yoshizumi, I. Seleznev und M. J. Cima. Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films. *Physica C*, 403(1), 191–199, 2004.
- [Yos05] M. Yoshizumi, D. Wesolowski und M. Cima. Determination of HF partial pressure during ex situ conversion of YBCO precursors. *PHYSICA C*, 423(3-4), 75–82, 2005.
- [Zhu04] X. B. Zhu, S. M. Liu, H. R. Hao, L. Chen, W. H. Song, Y. P. Sun, K. Shi, Z. Y. Sun, S. Chen und Z. Han. Preparation of SrTiO_3 buffer layers on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ seed layers buffered ni tapes by chemical solution deposition. *Physica C*, 411(3-4), 143–147, 2004.

A Anhang

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	chem. Formel	Lieferant
Ti-Isopropoxid	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar
Kalzium 3-hydroxy-3-methyl butyrat	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Sr-Acetat	$\text{Sr}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Hf(IV) 2,4-Pentandionat	$\text{Hf}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$	Alfa Aesar
YBCO-Pulver	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	NexansSuperconductors
Propionsäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Alfa Aesar
2,4-Pentandion zur Analyse	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Merck
Trifluoressigsäure zur Synthese	CF_3COOH	Merck

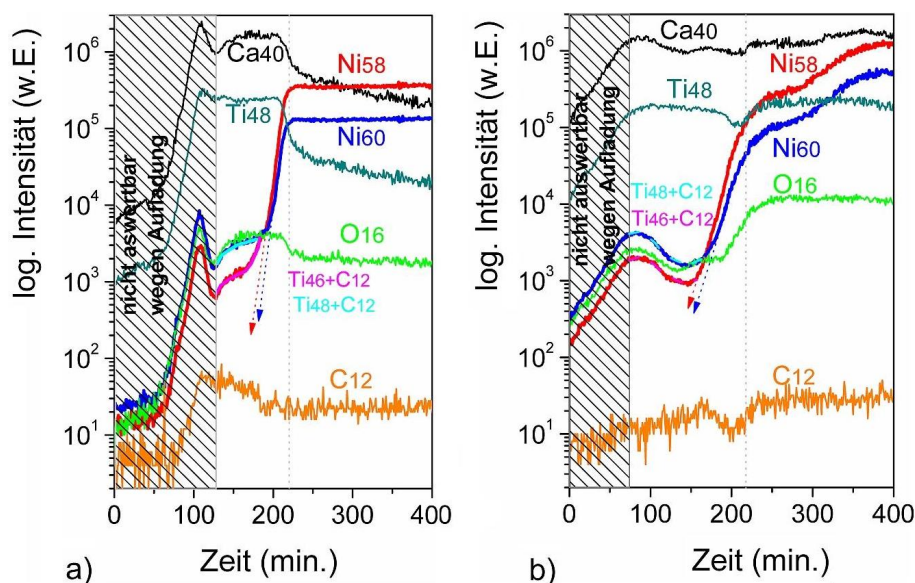


Abbildung A.1: SIMS-Tiefenprofile von $\text{CaTiO}_3|\text{Ni5at}\%\text{W}$ -Schichtsystemen: (a) nach Pyrolyse bei 530°C unter O_2 und anschließender Wärmebehandlung bei 800°C unter $\text{Ar5}\%\text{H}_2$ und (b) nach einer weiteren Wärmebehandlung bei 810°C unter O_2 (SIMS-Profil: Dr. Oswald)

Eigene wissenschaftliche Beiträge

- **Veröffentlichungen**

1. L. L. Ying, Z. Y. Liu, Y. M. Lu, B. Gao, F. Fan, J. L. Liu, C. B. Cai, T. Thersleff, S. Engel, R. Hühne, B. Holzapfel, Vapour Phase Epitaxial Growth of $La_2Zr_2O_7$ Buffers on Metallic Substrates for $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ Coated Conductors, Supercond. Sci. Technol., eingereicht (2008)
2. M. O. Rikel, D. Isfort, M. Klein, J. Ehrenberg, J. Bock, M. Sun-Wagener, O. Weber, D. Sporn, S. Engel, O. de Haas, R. Semerad, M. Schubert, B. Holzapfel, Simplified Procedure for Estimating Epitaxy of LZO-buffered NiW RABITS using XRD, eingereicht bei IEEE Transactions on Applied Superconductivity, (2008)
3. S. Engel, R. Hühne, K. Knoth, A. Choprad, N.H. Kumar, V.S. Sarma, P.N. Santhosh, L. Schultz and B. Holzapfel, Optimization of single $La_2Zr_2O_7$ buffer layers for YBCO coated conductors prepared by chemical solution deposition, Journal of Crystal Growth, 310, 18, Pages 4295-4300
4. T. Shapoval, S. Engel, M. Gründlich, D. Meier, E. Backen, V. Neu, B. Holzapfel and L. Schultz, Nanoscale wedge polishing of superconducting thin films - an easy way to obtain depth dependent information by surface analysis techniques, Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 105015
5. E. Backen, J. Hänisch, R. Hühne, K. Tscharncke, S. Engel, T. Thersleff, L. Schultz and B. Holzapfel, Improved pinning in YBCO based quasi-multilayers prepared by on- and off-axis pulsed laser deposition, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 17, 3733 - 3736, (2007)
6. S. Engel, T. Thersleff, R. Hühne, L. Schulz and B. Holzapfel, Enhanced flux pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ layers by the formation of nanosized BaHfO₃ precipitates using the chemical deposition method, Appl. Phys. Lett. 90, 102505 (2007)

auch erschienen in: „the Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology, March (2007)“

7. L. Molina, O. Eibl, K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel, YBCO coated conductors prepared by chemical solution deposition: A TEM study, Physica C, doi: 10.1016/j.phsc.2007.04.115
8. K. Knoth, S. Engel, C. Apetrii, M. Falter, B. Schlobach, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Chemical solution deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors, Current opinion in solid state and materials science, 10, 205-216, (2006)
9. L. Molina, K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel and O. Eibl, Chemically deposited $La_2Zr_2O_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors: film growth and microstructure, Supercond. Sci. Technol. 19 1200-1208 (2006)
10. S. Engel, K. Knoth, R. Hühne, L. Schulz and B. Holzapfel, An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO_2 cap layers on $La_2Zr_2O_7$ -buffered long lengths of biaxially textured Ni-W substrates for YBCO-coated conductors, Supercond. Sci. Technol. 18 1385-1390 (2005)

• Patentschriften

1. S. Engel, R. Hühne, B. Holzapfel, Hochtemperatur-Schichtsupraleiter und Verfahren zu seiner Herstellung, Offenlegungsschrift DE10 2005 005 800 A1, Deutsches Patent und Markenamt
2. S. Engel, Hochtemperatur-Schichtsupraleiteraufbau und Verfahren zu seiner Herstellung, Offenlegungsschrift DE10 2006 041 513 A1, Deutsches Patent und Markenamt

• Vorträge

- S. Engel, B. Holzapfel, J. Eickemeyer, R. Hühne, L. Schultz, O. de Haas, Advanced substrates for YBCO coated conductors, MRS Meeting San Francisco, USA, 24.03.08-28.03.08, **eingeladener Vortrag**
- S. Engel, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel, Advanced layer architectures for YBCO

coated conductors prepared using MOD techniques IMEM, Parma, Italy, 16.05.07-18.05.07

· S. Engel, L. Schultz, B. Holzapfel, O. de Haas, Advanced buffer layer architectures for YBCO coated conductors, MRS Meeting San Francisco, USA, 09.04.07-15.04.07

· S. Engel, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel, Development of all MOD YBCO coated conductors, IIT-Madras, Chennai, India, 16.02.07-10.03.07, **eingeladener Vortrag**

· S. Engel, L. Schultz and B. Holzapfel, Chemical solution deposition of CaTiO_3 and SrTiO_3 buffer layers for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors, CCA Meeting, Ludwigsburg, Germany, 03.06.06-05.06.06

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation des Leibniz-Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden und der evico GmbH. Für das Gelingen dieser Arbeit und für die gute Arbeitsatmosphäre im IFW möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken.

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ludwig Schultz danken, der mir die Promotion am IFW Dresden ermöglichte, an meiner Arbeit immer interessiert war und diese förderte. Im Speziellen danke ich für die Doktorandenseminare, die uns Doktoranden in einem freundschaftlichen Umfeld hervorragend auf internationale Konferenzen, die Präsentation und die Verteidigung der eigenen Arbeit vorbereiten. Ich danke ebenso Prof. Dr. A. Eychmüller und Prof. Dr. B. Heine für ihr Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft, diese zu begutachten.

Dr. B. Holzapfel, der meine Arbeit unmittelbar betreute, danke ich für zahlreiche und fruchtbringende Diskussionen, für die Freiheiten, die er mir im Rahmen meiner Promotion eingeräumt und das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat. Des weiteren gebührt ihm mein Dank für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Dr. O. de Haas sei in seiner Funktion als Geschäftsführer der evico GmbH für das Ermöglichen einer selbstbestimmenden Arbeitsweise in einer freundschaftlichen Atmosphäre und für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

Im Besonderen danke ich folgenden Personen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. R. Hühne für die Durchsicht des Manuskripts, die Einweisung in die Texturanalyse mittels RHEED und Vierkreisdiffraktometer sowie für zahlreiche (PLD-)YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Beschichtungen, bei denen M. Kühnel ihn tatkräftig unterstützte, Dr. S. Oswald für zahlreiche XPS- und SIMS-Tiefenprofilanalysen und Dr. J. Acker und A. Voss für nasschemische Analysen. Für das Engagement bei der

Anfertigung zahlreicher FIB-Querschnitte an Bandleitern und für die angenehme Zusammenarbeit danke ich ganz besonders T. Thersleff.

Danken möchte ich weiterhin G. Handtusch und J. Scheiter für die Bestimmung der Viskosität von mehreren Vorstufenlösungen. Frau S. Sieber danke ich für die Strukturierung zahlreicher Proben im Reinraum. Frau U. Fiedler und Frau U. Besold danke ich für die T_c -Messung bzw. das Befüllen der PPMS-Magnete mit Helium.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. J. Eickemeyer für die Bereitstellung von Ni-Substraten verschiedener Chargen, Herrn H. P. Trinks und Herrn S. Neumann für einige Rekristallisationsglühungen und Herrn Dr. W. Gruner für vereinzelte TGA-Untersuchungen.

Für viele kleine Unterstützungen im Laboralltag, zahlreiche Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre danke ich den Mitgliedern der PLD- und CSD-Gruppe: Dr. S. Fähler, Dr. S. Haindl, Dr. K. Knoth, D. Geißler, T. Freudenberg, M. Herrmann, E. Backen u. a.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, besonders meiner Frau Claudia für ihre stete Unterstützung und ihren Einfallsreichtum, wenn es einmal darum ging, aufgestauten Frust schnellstmöglich abzubauen und meinen Eltern Dr. Dietrich Engel und Ingrid Engel, die mir immer mit guten Ratschlägen zur Seite standen. Aber auch meinem Freundeskreis in nah und fern sei für manch gute Stunde des Ausgleichs gedankt.

Erklärung

Erklärung gemäß §6 Punkt 5a) bis d) der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Erstellung des Manuskripts habe ich Unterstützung von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. L. Schultz, Dr. B. Holzapfel und Dr. R. Hühne. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der TU Dresden wird anerkannt.